N d'enregistrement au C N R S

A 0 8620

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

André REGRENY

pour obtenir le titre de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : **RECRISTALLISATION HYDROTHERMALE DU QUARTZ**

Soutenue le 20 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. WYART Président

A. AUTHIER
A.J. ROSE
A. NIZERY
B. VODAR
} Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O.8620

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

PAR

André REGRENY

pour obtenir
le titre de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : RECRISTALLISATION HYDROTHERMALE DU QUARTZ

Soutenue le devant la Commission d'Examen

MM. J. WYART) Président

A. AUTHIER)
A.J. ROSE) Examinateurs
A. NIZERY)
B. VODAR)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

J'aimerais exprimer ici ma vive reconnaissance à tous ceux et celles qui m'ont conseillé et aidé dans ce travail :

à Monsieur le Professeur J. WYART qui a accepté de le diriger et de présider la commission d'examen,

à Monsieur le Professeur A. AUTHIER qui a bien voulu juger cette thèse,

à Monsieur A.J. ROSE, Directeur du Palais de la Découverte, qui s'est toujours intéressé à la progression de cette étude,

à Monsieur A. NIZERY, Ingénieur en Chef des Télécommunications chargé du Groupement C.P.M., pour ses conseils et ses encouragements qui m'ont particulièrement aidé au cours de ces travaux,

à Monsieur VODAR, Directeur du L.I.M.H.P., qui m'a reçu dans son laboratoire où j'ai acquis l'expérience de la haute pression et effectué les premières expériences,

à Monsieur GOULLET de la Société Industrielle de Combustible Nucléaire qui a bien voulu me permettre de publier les caractéristiques de l'autoclave industriel dont il m'a fourni également les photographies,

à Monsieur LE MELLOT pour sa collaboration de tous les instants,

à Madame ALLIX, à Madame PRIGENT, et à Madame GRANVAUX pour le travail de dactylographie.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention passée entre le C.N.R.S. et le C.N.E.T. Je remercie à cette occasion les membres des deux organismes qui m'ont apporté leur précieux concours.

P L A N

I - INTRODUCTION

II - QUARTZ NATUREL et QUARTZ SYNTHETIQUE

II.a. Propriétés physico-chimiques du quartz
II.b. Structure
II.c. Les sources de quartz naturel
II.d. Intérêt du quartz de synthèse
II.e. Historique des essais de recristallisation
II.f. Etudes effectuées au Centre National d'Etudes des Télécommunications

III - ETUDES EFFECTUEES

III.a. Principe de la recristallisation du quartz
III.b. Etude de la solubilité
III.b.1. Détermination de la solubilité par la méthode de la perte de poids
III.b.2. Appareillage
III.b.3. Coefficient de remplissage
III.b.4. Mode opératoire
III.b.5. Résultats obtenus
III.c. Etude de la vitesse de recristallisation du quartz
III.c.1. Appareillage
III.c.1.a. Autoclave de recristallisation
III.c.1.b. Chemisage interne
III.c.1.c. Dispositifs de chauffage, de régulation et de montée en température
III.c.1.d. Dispositifs de sécurité
III.c.2 Etalonnage des autoclaves
III.c.2.a. But de l'étalonnage
III.c.2.b. Mode opératoire

.../...

III.d. Résultats des essais de recristallisation

III.d.1. Conduite des manipulations

III.d.2. Influence sur la vitesse de croissance des différents paramètres opératoires :

III.d.2.a. Température de recristallisation

III.d.2.b. Gradient de température entre les deux zones

III.d.2.c. Remplissage de l'autoclave

III.d.2.d. Nature et concentration de la solution

III.d.2.e. Ouverture de l'écran par rapport à la section interne de l'autoclave

III.d.2.f. Nature et orientation des germes

III.d.3. Variation de la vitesse de croissance en essayant de se placer dans le cas d'un autoclave de production industrielle

IV - ETUDES DE CARACTERISATION

IV.a. Essais radioélectriques

IV.b. Evaluation rapide du coefficient de surtension à partir de la transmission infra-rouge

IV.b.1. Relations existant entre les bandes d'absorption situées entre 3 000 et 3 900 cm^{-1} et les pertes élastiques dans le quartz α

IV.b.2. Détermination de la relation entre le coefficient de surtension et la transmission

IV.b.3. Mesures effectuées

IV.b.3.a. Mode opératoire

IV.b.3.b. Résultats

.../...

IV.c. Utilisation de la spectrométrie infra-rouge pour étudier les variations du coefficient de surtension en fonction des conditions de croissance

IV.c.1. Vitesse de croissance

IV.c.2. Température de recristallisation

IV.c.3. Pression

IV.c.4. Concentration du solvant

IV.d. Essai de corrélation entre la qualité d'un quartz synthétique et sa température de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ mesurée par analyse thermique différentielle

IV.d.1. Causes des variations de la température de transition $\alpha \rightleftarrows \beta$ du quartz

IV.d.2. Appareillage

IV.d.3. Mode opératoire

IV.d.3.a. Echantillons étudiés

IV.d.3.b. Conditions de manipulation

IV.d.4. Résultats

IV.d.4.a. Précision des résultats

IV.d.4.b. Discussion

IV.e. Etudes optiques et radiocristallographiques

IV.e.1. Méthode topographique de Lang

IV.e.2. Influence de la perfection cristalline du germe

IV.e.3. Influence de la nature du germe

IV.e.4. Influence de l'état de surface du germe

IV.e.5. Influence de la vitesse de croissance sur l'apparition des défauts

IV.f. Analyse des impuretés

V - DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL DES ETUDES EFFECTUEES AU CENTRE NATIONAL D'ETUDES DES TELECOMMUNICATIONS

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552722_0022

I - INTRODUCTION

Le quartz, minéral largement répandu, constitue environ un dixième de ce que l'on appelle la croûte terrestre (1). Toutefois les gros cristaux de bonne qualité, nécessaires pour les applications scientifiques et techniques, sont assez rares, recherchés, et donc de coût élevé. Par contre, de petits morceaux de quartz de mauvaise qualité cristallographique se trouvent en grande quantité sur toute la surface du globe, et depuis plusieurs décennies de nombreux chercheurs se sont appliqués à trouver un moyen permettant de les transformer en cristaux utilisables.

Les applications du quartz sont multiples. En optique, il est utilisé pour sa bonne homogénéité et sa transparence en ultraviolet, notamment pour la fabrication de prismes de spectrographes. En cristallographie, le fait que l'on puisse trouver des cristaux de dimensions importantes et d'une qualité cristallographique proche de la perfection a conduit à utiliser le quartz dans la fabrication de monochromateurs à rayons X. C'est toutefois l'électronique qui consomme les quantités de quartz les plus importantes et est à l'origine du développement d'un procédé de croissance de ce matériau, par suite de sa piézoélectricité découverte en 1880 par Pierre et Jacques CURIE.

Les nombreuses applications découlant de cette propriété utilisent soit directement l'effet piézoélectrique comme dans le cas des microphones ou générateurs d'ultra-sons, soit une double conversion permettant d'injecter et de récupérer à la sortie du système un signal électrique. Ce sont les résonateurs qui sont introduits de façon courante dans les systèmes électroniques les plus divers. Outre les dimensions géométriques des composants en quartz, on choisit les angles de coupe par rapport aux axes cristallins en fonction de la gamme de fréquences désirée (de quelques dizaines de kilohertz à quelques dizaines de mégahertz). Les pertes diélectriques extrêmement faibles de ce matériau permettent la réalisation de résonateurs à très haut coefficient de surtension, d'une stabilité remarquable, utilisés pour la réalisation d'étalons de fréquence. Il est d'ailleurs

.../...

à noter que la montre à quartz semble promise à un très grand développement dans un avenir proche.

Les études entreprises au C.N.E.T. sur la recristallisation hydrothermale du quartz ont été dès l'origine orientées vers la mise au point d'un procédé de croissance susceptible d'être développé industriellement et permettant notamment la fabrication de quartz de haute qualité radioélectrique. Cet objectif impliquait que l'étude de la recristallisation hydrothermale du quartz soit conduite non seulement en recherchant les possibilités du point de vue appareillage et conditions opératoires de fabriquer, outre des quartz de qualité courante, des quartz de très haute qualité mais aussi en tenant compte des conditions économiques, et en recherchant, pour un quartz de qualité donnée, le meilleur compromis entre sa qualité et son coût. L'objectif que nous nous étions fixés peut être considéré comme en partie atteint, puisque actuellement, la "Société Industrielle de Combustible Nucléaire" sise à ANNECY développe sur le plan industriel une production de monocristaux de quartz à la suite de ces travaux.

II - QUARTZ NATUREL et QUARTZ SYNTHETIQUE

II.a. Propriétés physico-chimiques du quartz naturel

Le cristal de roche, forme sous laquelle le quartz possède des propriétés physiques intéressantes, est un matériau transparent et incolore. Il contient très peu d'impuretés (la concentration en impuretés est souvent inférieure à 0,001 [2], et possède des propriétés très uniformes pour un corps minéral naturel.

- Formule : SiO_2 très stoechiométrique
- Densité : 2,651 à 0°C
- Dureté : 7 dans l'échelle de Mohs

Le quartz subit une transformation de phase à 573°C et passe de la structure α (basse température) qui possède un axe de symétrie d'ordre 3 à la structure β (haute température) qui possède un axe de symétrie d'ordre 6. Il a des propriétés optiques et électriques intéressantes. Il est faiblement biréfringent, transparent de l'ultra violet jusqu'à l'infra-rouge proche (environ 3 μ) ainsi que dans l'infra rouge lointain. Il est doué de pouvoir rotatoire et piézoélectrique.

II.b. Structure [2]

Le quartz cristallise dans le système hexagonal, et ses cristaux ont généralement la forme d'un prisme hexagonal terminé par des pyramides (figures 1 et 2).

Quartz α ou basse température :

La maille hexagonale a pour paramètres

$a = 4,913$ Å $c = 5,405$ Å

Cette maille contient 3 SiO_2

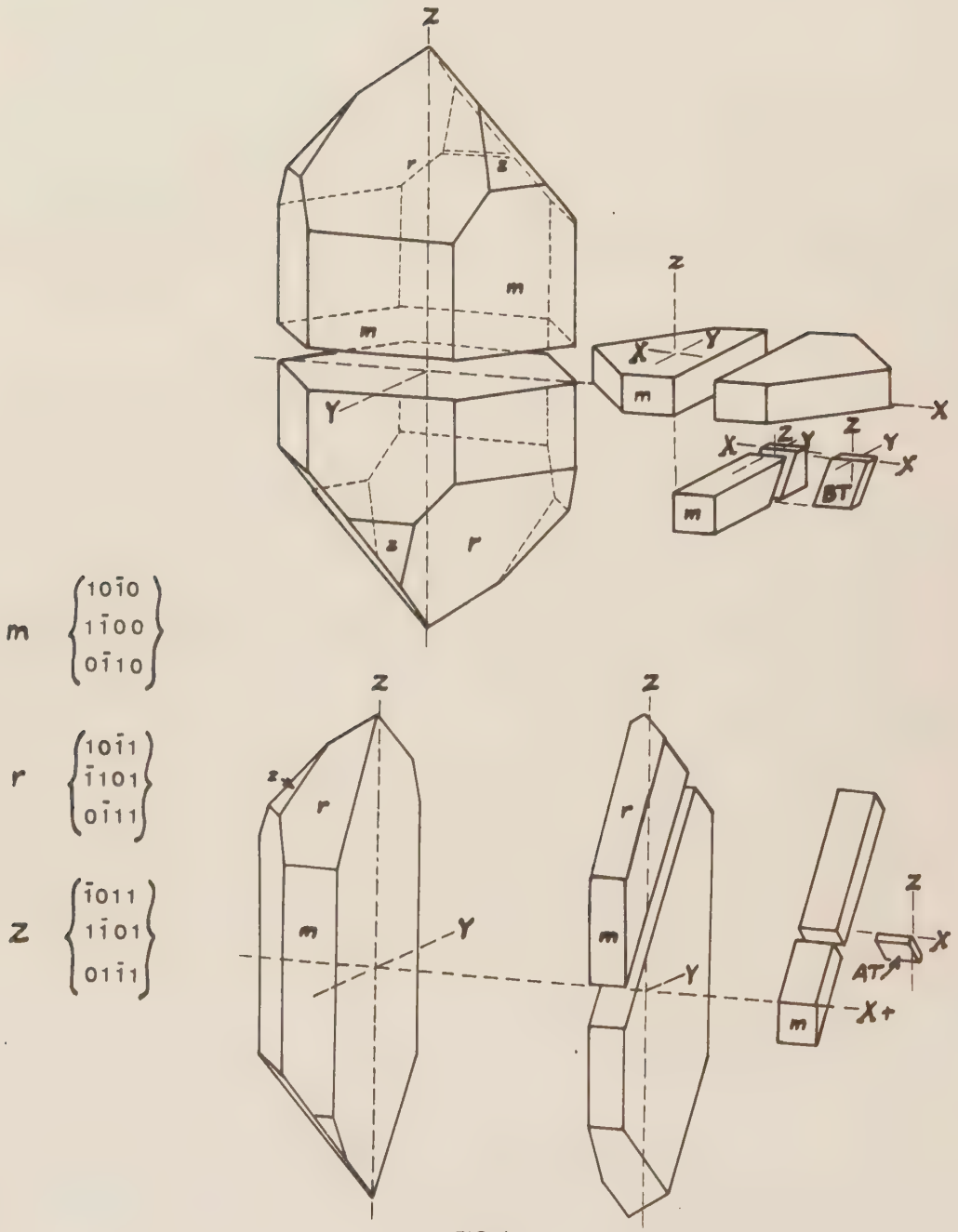
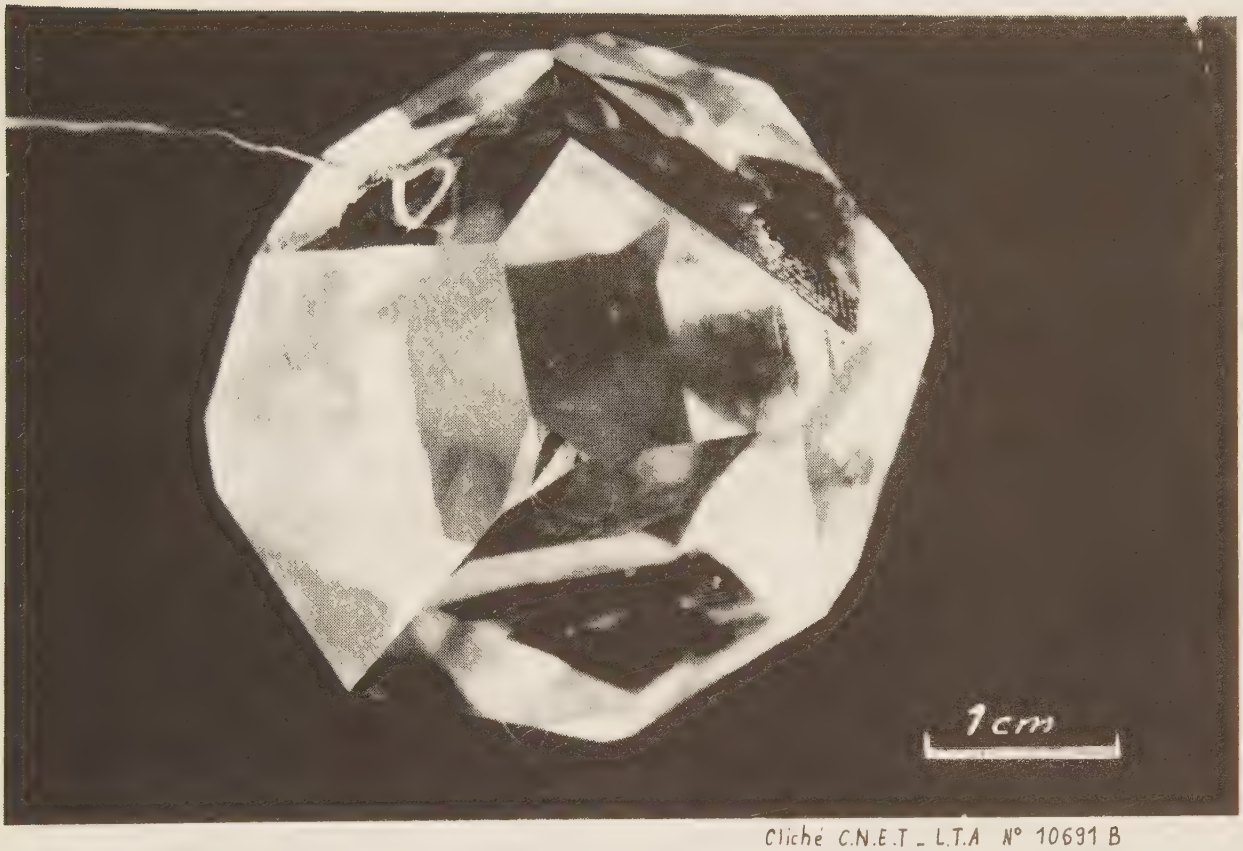


FIG 1

- représentation d'un quartz ∝ ainsi que de différentes coupes -
d'aprés DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY VOL III



Cliché C.N.E.T _ L.T.A N° 10691 B

FIGURE 2 : Monocristal de quartz de synthèse

La symétrie est $P3_12$ ou D_3^4 pour le quartz droit, et $P3_2$ 2 ou D_3^6 pour le quartz gauche.

Quartz β ou haute température (au-dessus de 573°C) :

La maille hexagonale a pour paramètre à 579°C

$a = 4,996$ Å $C = 5,456$ Å

Cette maille contient 3 SiO_2.

La symétrie est du type $P6_2$ 22 ou D_6^4 pour le quartz droit et $P6_4$ 22 ou D_6^5 pour le quartz gauche.

II.c. Les sources naturelles de quartz

Le quartz existe pratiquement sur toute la surface du globe comme constituant essentiel des roches éruptives, sédimentaires et métamorphiques (2). En France on trouve quelques gisements dans les Alpes, le Massif Central et même en Bretagne. Toutefois les principales sources de quartz naturel sont à Madagascar et surtout au Brésil. La pénurie du quartz de qualité électronique au cours de la seconde guerre mondiale fit entreprendre de vastes recherches afin de mettre à jour de nouveaux gisements. On en a ainsi découvert quelques uns en Australie, en Colombie, au Guatémala et aux Etats Unis. Aucun d'eux ne présente cependant l'importance de ceux du Brésil et de Madagascar, pays qui demeurent les principaux producteurs de quartz naturel de qualité optique et électronique. Nous verrons dans la suite de cet exposé que le produit de base de la synthèse est un matériau naturel provenant de ces régions. Toutefois, celui-ci n'a pas besoin d'être un quartz de haute qualité cristallographique, et il serait possible d'utiliser à cet effet le quartz que l'on trouve en France. RABBETTS (3) signale que l'on pourrait envisager l'utilisation des matériaux tels que des quartzites, du quartz veiné ou des silex comme matériau de base satisfaisant.

II.d. Intérêt du quartz de synthèse

En se limitant au domaine de l'électronique, on peut dire que l'intérêt du quartz de synthèse réside essentiellement dans les points suivants :

Intérêt stratégique : Un pays fabriquant du quartz en quantité suffisante pour couvrir ses besoins ne sera pas, en effet, tributaire de difficultés éventuelles d'approvisionnement en quartz naturel, dont les sources importantes demeurent limitées.

Intérêt technique : Bien qu'il soit relativement aisé de trouver des cristaux naturels de quartz présentant une qualité proche de la perfection, il est actuellement possible d'envisager avec le matériau synthétique de nouvelles propriétés (cristaux dopés par exemple) (4). Par ailleurs, pour certaines applications particulières, le quartz synthétique pourra se révéler plus intéressant. C'est ainsi que le coefficient de surtension du quartz de synthèse, contrairement à celui du quartz naturel, croît à partir de 105°C pour ne diminuer qu'à des températures élevées (3).

Intérêt économique : Le quartz naturel est fréquemment maclé et ces macles de natures diverses entraînent toujours des pertes importantes lors de la taille des cristaux. L'utilisation du quartz de synthèse permet de diminuer de façon non négligeable le prix de revient des résonateurs ou filtres, et ce, bien que le prix du matériau brut de synthèse soit actuellement plus élevé que celui du matériau naturel. L'économie sur le prix de revient des composants réalisés en quartz synthétique provient notamment du fait que le déchet dans le quartz naturel est très important, puisque seulement 1 pour cent du matériau extrait est utilisable pour les applications radioélectriques, et que 90 % de cette quantité est ensuite perdue lors des opérations de taille et de polissage (5) ; ce déchet est considérablement diminué avec les cristaux synthétiques,

.../...

ceux-ci ayant, en effet, une forme géométrique dont les dimensions peuvent être rendues optimales en utilisant des germes de dimensions et d'orientation convenables. Cette économie provient d'autre part essentiellement d'une diminution importante du temps de main-d'oeuvre nécessaire à la fabrication d'un composant. Lorsqu'on utilise du quartz de synthèse, certaines opérations peuvent, en effet, être évitées : par exemple, l'opération de détection et de suppression des parties maclées n'existe pas pour les cristaux synthétiques. D'autres opérations nécessitent un temps de main-d'oeuvre moindre qu'avec du quartz naturel car la forme que l'on peut donner aux cristaux synthétiques permet une automatisation plus facile et plus poussée des opérations de découpe. Le tableau 1 établit une comparaison entre le processus à suivre pour obtenir un "blank" * en partant d'un quartz naturel ou d'un quartz de synthèse (5).

Notons encore qu'un des avantages du quartz artificiel peut être la reproductibilité que l'on obtient dans la qualité du matériau par un contrôle convenable des conditions de croissance.

* Le blank est une lame de quartz semi-ouvrée, de dimension et d'orientation bien déterminée en fonction du résonateur qu'il est destiné à donner par la suite.

Pour obtenir un résonateur à partir du blank, il est nécessaire de le découper à la forme finale et de le polir pour lui donner l'épaisseur et le profil définitif.

.../...

Comparaison entre les opérations de taille et de polissage à effectuer pour obtenir un blank à partir d'un cristal naturel ou d'un cristal de synthèse (d'après TOYO).

Quartz naturel	Quartz de synthèse
1) Sélection	
	1) Usinage d'une face de référence
2) Usinage d'une face de référence	
3) 1ère découpe	
4) Attaque à l'acide et sélection	2) Rodage des côtés du cristal
5) 2ème découpe	
6) Correction angulaire	3) Découpe en tranches
7) Finition moyenne de l'épaisseur	4) Suppression du germe
8) Finition moyenne du profil	5) Rodage Polissage
9) Rodage Polissage	

Pour toutes ces raisons, le quartz synthétique tend de plus en plus à supplanter le quartz naturel pour les applications électroniques. Son emploi peut néanmoins soulever des problèmes technologiques particuliers : recherche précise des meilleurs angles de coupe qui peuvent être légèrement différents de ceux utilisés avec le quartz naturel, problème de polissage dû au fait que le quartz synthétique est généralement plus tendre, etc...

II.e. Historique des essais de recristallisation

En 1943, KERR et AMSTRONG (6) ont donné une liste très complète des expériences de laboratoire effectuées dans le but d'obtenir des cristaux de quartz. Ils décrivent ainsi plus de 110 expériences faites depuis 1845, date à laquelle SCHAFHAULT réussit à produire des cristaux microscopiques de quartz par chauffage pendant 8 jours de silice vitreuse en présence d'eau dans un autoclave, sous une pression de quelques atmosphères.

Ce sont toutefois les travaux de SPEZIA en 1905 (7) (8) qui sont à l'origine du développement actuel du procédé de recristallisation du quartz. SPEZIA, à la différence de ses prédécesseurs, introduisit délibérément dans le système de recristallisation un germe de quartz sur lequel une croissance pouvait s'effectuer. Son appareillage était constitué d'un autoclave contenant une solution de silicate de sodium à l'intérieur duquel il plaçait, à la partie supérieure, un panier contenant de petits morceaux de quartz. A la partie inférieure, accrochés au panier, étaient disposés les germes. Le récipient était chauffé pendant une période allant jusqu'à 6 mois à des températures d'environ 320°C pour la zone du corps mère, et de 170°C pour la zone des germes. La pression était de 150 bars environ. SPEZIA obtint ainsi des épaisseurs de croissance allant jusqu'à 20 mm. Les travaux sur la recristallisation du quartz demeurèrent limités, et restèrent des curiosités de

.../...

laboratoire jusqu'à la seconde guerre mondiale, pendant laquelle les difficultés d'approvisionnement en quartz naturel donnèrent à ce problème une importance stratégique et amenèrent des équipes de chercheurs à reprendre ces études sur une échelle plus importante. La méthode de SPEZIA ne fut pas retenue à l'époque, car elle donnait des vitesses de croissance trop faibles. Les méthodes de croissance faisant appel à des températures de recristallisation supérieures à la température de la transformation $\alpha \Longleftrightarrow \beta$ étaient à rejeter, le passage de ce point de transformation entraînant au refroidissement l'apparition de macles qui rendent le quartz difficilement utilisable pour les applications radioélectriques.

Un procédé isotherme faisant appel à la différence de solubilité entre la silice vitreuse et le quartz fut étudié en Angleterre par WOOSTER et surtout en Allemagne par NACKEN à partir de 1943. Ce procédé ne peut toutefois conduire à une exploitation industrielle car il présente un grave inconvénient : la silice vitreuse nourricière se transforme et se recouvre in situ de cristaux de quartz ce qui provoque l'arrêt de la croissance en un temps de l'ordre de 24 heures. Il est alors nécessaire de rouvrir l'autoclave pour régénérer le corps mère et l'on obtient ainsi une croissance par couches successives, ce qui donne un cristal de qualité médiocre.

Aux ETATS-UNIS, en 1946, sous l'égide du "Signal Corps" de l'armée américaine, plusieurs contrats furent passés entre le gouvernement américain et différentes industries et universités afin de développer un procédé de croissance du quartz.

La méthode isotherme de NACKEN fut abandonnée à cause des inconvénients cités ci-dessus au profit d'une technique analogue à celle utilisée par SPEZIA en inversant les positions respectives du corps nourricier et des germes, les conditions thermodynamiques et chimiques différentes de celles utilisée par SPEZIA rendant nécessaire cette nouvelle disposition. Des progrès notables furent obtenus en introduisant dans l'autoclave un écran qui sépare les zones de

dissolution et de croissance et permet de créer à l'intérieur de la chambre de travail deux zones pratiquement isothermes, le gradient de température étant localisé au niveau de l'écran [9].

A la même époque et un peu plus tard, des études similaires furent menées en URSS, au Japon et en Angleterre.

Ainsi les travaux de BUTUZOV et BRYATOV [10], HALE [4], BROWN [11], WALKER et BUEHLER [12] [13], LAUDISE, HIGGINS, NIELSEN, SULLIVAN, RUDD etc... [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] RABBETTS [3] et de chercheurs japonais [22] [23] ont conduit à la réalisation d'usines pour la production de gros monocristaux de quartz dans les pays que nous avons cités.

Les premiers cristaux de "quartz synthétique" furent mis sur le marché en 1955, et pour se rendre compte de l'importance de la production actuelle il est bon de savoir qu'une usine comme TOYO au Japon peut produire 3 tonnes de cristaux par mois [5], SAWYER aux Etats-Unis 6 tonnes par mois [24] et la Western Electric, qui produit du quartz uniquement pour les besoins de la "Bell Telephone", plus de 20 tonnes par an.

II.f. Etudes effectuées au Centre National d'Etudes des Télécommunications

Des études sur la recristallisation hydrothermale du quartz furent entreprises au Centre National d'Etudes des Télécommunications par FRANKE en 1948 [25] [26] [27]. Il travaillait à des températures relativement basses (de l'ordre de 290°C) et à des pressions peu élevées (50 à 80 atmosphères). Après avoir saturé une solution alcaline deux à trois fois normale par de la silice vitreuse, il introduisait un germe au

sein de la solution puis effectuait une descente lente en température. La solution, devenant sursaturée, faisait croître le germe. Ce procédé, s'il a l'avantage de permettre de travailler à basse pression, présente les mêmes inconvénients que ceux de NACKEN et WOOSTER. En 1966, ces études furent reprises avec des conditions analogues à celles des procédés industriels actuels [28] [29] dans le but de promouvoir en France une production industrielle de quartz, la conjoncture économique paraissant favorable à cette opération puisque de nouveaux débouchés tels que la montre à quartz semblent se faire jour.

III - ETUDES EFFECTUEES

III.a. Rappel du principe de la méthode de recristallisation hydrothermale

C'est vers la recristallisation par voie hydrothermale que les recherches sur la synthèse de monocristaux de quartz se sont essentiellement portées. Cette méthode permet, en effet, de travailler à des températures inférieures à celles de la transformation $\alpha \Longleftrightarrow \beta$ du quartz. Cette condition est indispensable car si la croissance a lieu à une température supérieure il apparaît au refroidissement des macles qui rendent le quartz impropre à l'utilisation.

La recristallisation par voie hydrothermale utilise la propriété que possèdent les solutions aqueuses de pouvoir dissoudre à haute température et haute pression un grand nombre de matériaux peu solubles dans les conditions normales.

Le principe de la recristallisation hydrothermale est rappelé à l'aide du schéma 3. Dans un autoclave de forme cylindrique allongée, un écran percé (généralement de 3 à 10 % pour nos essais) sépare le volume de travail en deux zones. Dans la partie inférieure (zone de dissolution), on dispose le produit à recristalliser sous forme de petits cristaux de quelques centimètres cubes dans le cas du quartz (corps mère). A la partie supérieure (zone de recristallisation) on place des germes convenablement orientés et taillés (monocristaux de quartz naturels ou synthétiques). Un gradient de température est établi entre les deux zones. Dans la zone de dissolution, plus chaude, la solution se sature. Elle se déplace par convection vers la zone de recristallisation, plus froide, où elle devient sursaturée. Le matériau se dépose alors sur les germes. La solution redescend, se réchauffe, et se sature à nouveau. Ainsi s'établit par l'intermédiaire de la solution hydrothermale un processus de transport du matériau depuis la zone de dissolution jusqu'à la zone de recristallisation.

.../...

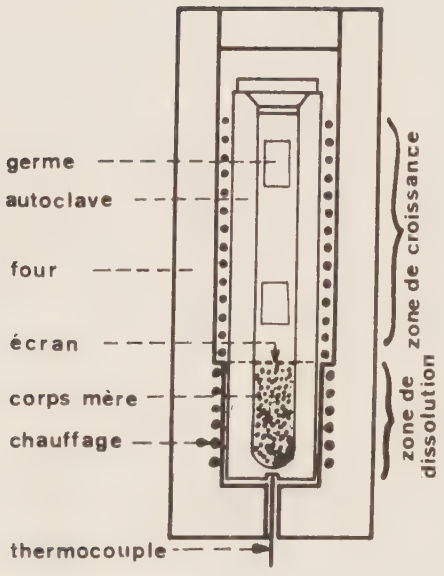


FIGURE 3 : Schéma rappelant le principe de la synthèse hydrothermale

III.b. Etude de la solubilité

Pour toute recristallisation hydrothermale, il est nécessaire de trouver un solvant qui, dans certaines conditions de température et de pression, assure une solubilité suffisante.

Des déterminations de solubilités ont été effectuées dans le cas du quartz, surtout pour le système H_2O-SiO_2 [30] [31] [32] [33] [34] [35]. Toutefois, le pouvoir solvant de l'eau pure, même dans des conditions hypercritiques, est insuffisant. En effet, il faut avoir une solubilité absolue S de quelques pour cent en poids et variant en fonction de la température avec un coefficient $\frac{\Delta S}{\Delta T}$ compris entre 0,01 % et 0,1 % en poids par 10°C afin d'obtenir une sursaturation suffisante [36].

Il est donc nécessaire de faire appel à des agents minéralisants qui augmentent la solubilité en évitant toutefois que des complexes ne se forment de manière irréversible. L'agent minéralisant le plus utilisé pour les oxydes est l'ion OH^-.

Pour cette raison la solubilité du quartz a été étudiée dans les systèmes :

H_2O-SiO_2-K_2O [37]

H_2O-SiO_2-Na_2O [38] [39] [40]

H_2O-SiO_2-Na_2O-CO_2 [41] [10] ainsi que pour

H_2O-SiO_2-KF [42]

H_2O-SiO_2-CsF [42]

.../...

Les études sur les mécanismes mis en jeu, ainsi que des mesures de solubilité dans différents solvants, sont reportées dans la Bibliographie (34) (35) (42). Mais nous avons été conduits à utiliser des conditions pour lesquelles les résultats n'étaient pas encore établis. Il nous a donc fallu effectuer des mesures de solubilité dans ces conditions qui nous semblaient le mieux convenir à nos essais de recristallisation.

III.b.1. Détermination de la solubilité par la méthode de la perte de poids

On introduit dans un autoclave une quantité connue du solvant étudié, ainsi qu'un cristal préalablement pesé. On porte l'autoclave à la température et à la pression désirées suffisamment longtemps pour que la solution soit saturée, puis on le refroidit rapidement par trempe à l'eau ou à l'air pour éviter toute précipitation sur le cristal lors de la descente en température. La différence de poids du cristal donne la solubilité du matériau dans le solvant utilisé ; elle est exprimée par la suite en grammes par litre de solution.

III.b.2. Appareillage

Deux types différents d'appareillage, décrits dans une note technique précédente (43), ont été utilisés pour effectuer les mesures de solubilité :

A - Des autoclaves de petites dimensions (volume intérieur 7 cm^3), possédant des fermetures du type cône sur cône (figure 4). Ces autoclaves sont chauffés dans des fours à résistance en fil de Kanthal bobiné sur un cylindre isolant en mullite (figure 5). L'isolation est assurée par un réfractaire alumineux et la température est régulée par des appareils galvanométriques permettant d'obtenir des variations de température inférieures au degré C au niveau de l'échantillon. Les mesures de température se font par thermocouples * dont la soudure chaude est placée dans un trou borgne foré à la partie inférieure de l'autoclave.

* Thermocoax

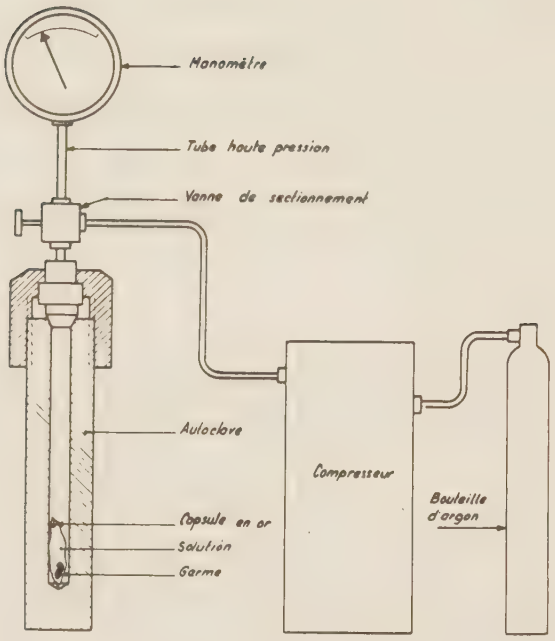


FIGURE 4 : Appareillage de mesure de la solubilité

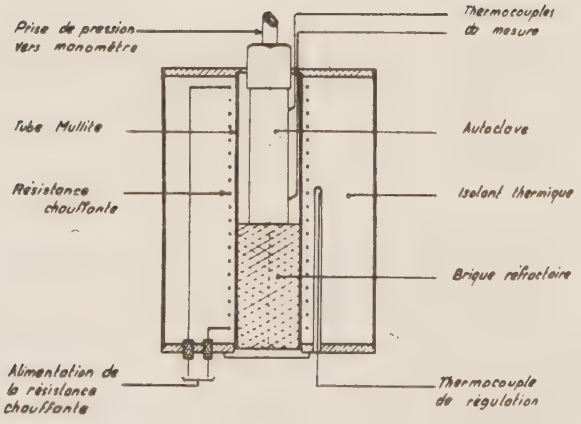


FIGURE 5 : Schéma de montage d'un autoclave dans un four

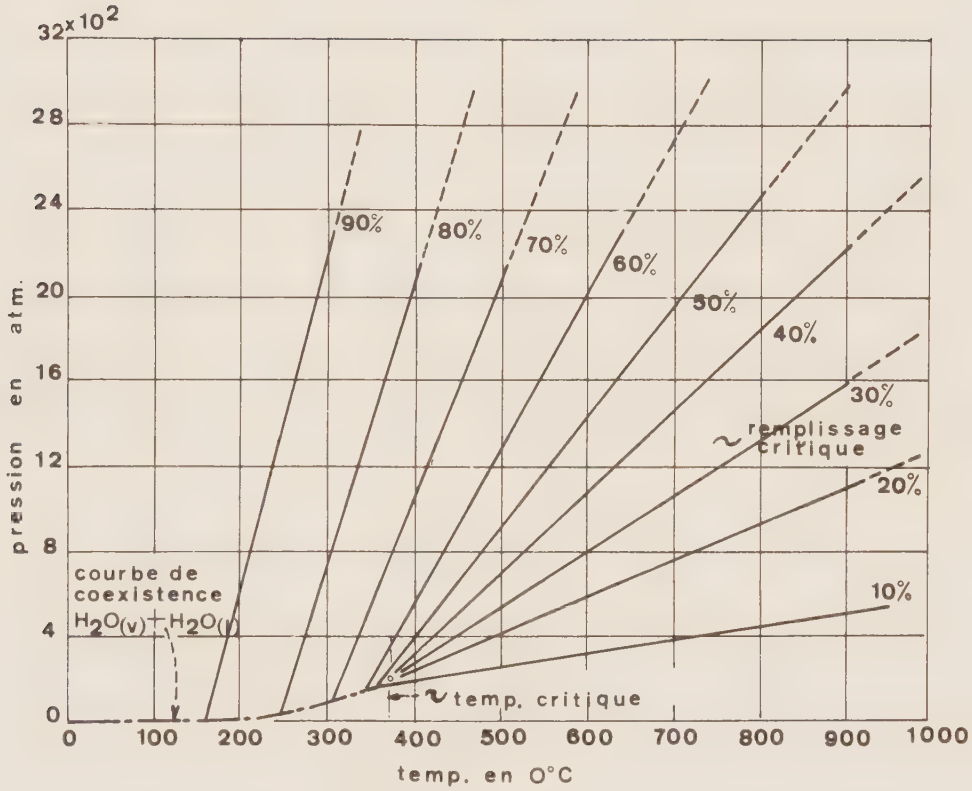


FIGURE 6 : Courbes pression température de l'eau pour différents remplissages d'un autoclave (D'après KENNEDY - 1950)

.../...

B - Des autoclaves de dimensions plus importantes (volume interne 250 cm^3) possédant des fermetures du type Bridgman et chemisés en or. Les fours utilisés sont analogues à ceux employés pour les petits autoclaves. Les régulations de température sont potentiométriques et assurent un maintien très précis de la température externe de l'autoclave ($\pm$ 1/10ème de degré C). Un étalonnage préalable des températures internes en fonction des températures externes imposées permet de connaître la température vraie de la solution.

III.b.3. Coefficient de remplissage

Définition :

On appelle coefficient de remplissage d'une capsule ou d'un autoclave à la température ambiante le rapport $r = \frac{Vs}{Vl}$ où Vs est le volume de la solution à la température ambiante et Vl le volume libre de l'autoclave.

$$Vl = Vo - \Sigma V_i$$

Vo est le volume interne de l'autoclave, et ΣV_i est la somme des volumes de tous les corps solides présents dans l'autoclave (germes, corps mère, supports etc...).

Le pourcentage de remplissage est R = 100 r ; r est sensiblement égal à la densité de la solution lorsque l'on se trouve en phase unique à l'intérieur de l'autoclave.

Choix :

Les diagrammes PVT de l'eau pure sont bien connus (44). Un diagramme tel que celui de KENNEDY (figure 6) permet de déterminer, dans l'eau pure, le remplissage à effectuer si l'on veut travailler à une température et une pression déterminées. Un tel diagramme demeure en première approximation

.../...

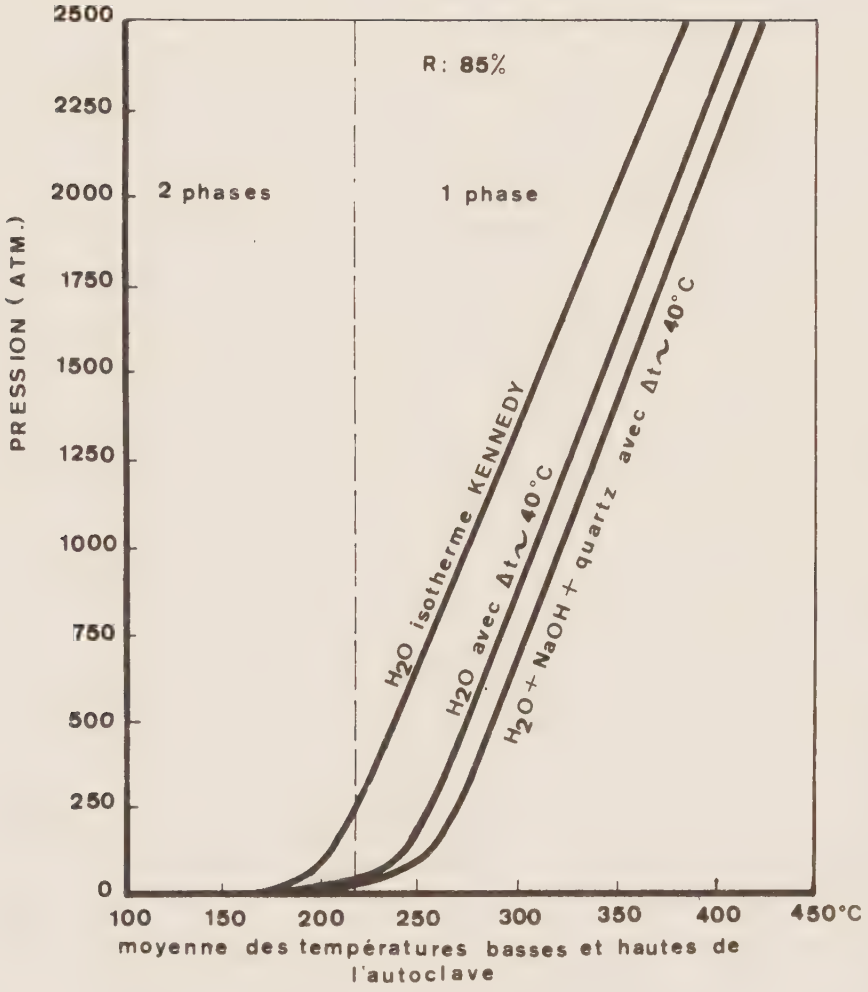


FIGURE 7 : Courbes pression - Température pour 3 systèmes aqueux (D'après LAUDISE)

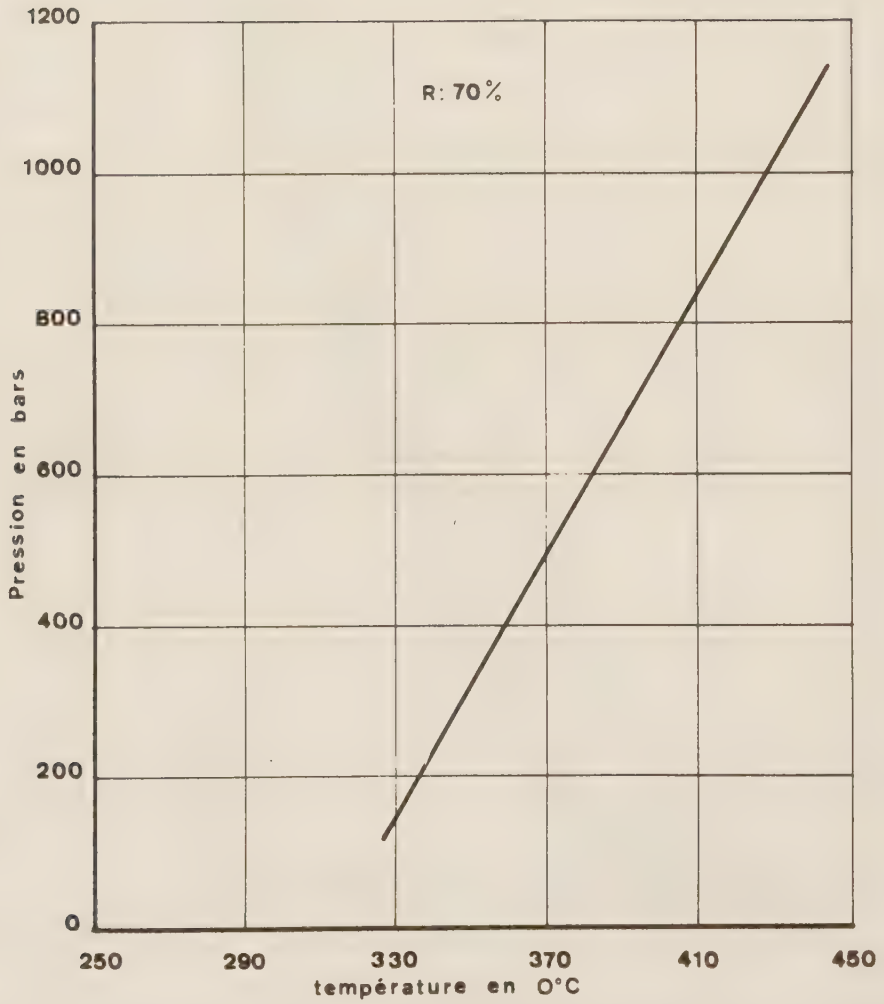


FIGURE 8 : Courbe pression - Température d'une solution de NaOH à 0,5 M/l + quartz

utilisable pour des solutions hydrothermales différentes l'eau pure, bien qu'en toute rigueur, à remplissage et rature identiques, la pression dépende de la nature et de la concentration de la solution (elle est toujours inférieure, toutes choses égales par ailleurs, à ce qu'elle est dans l'eau pure) (figures 7 et 8).

Sur les courbes de la figure 6, on a indiqué la valeur du remplissage critique : 32 %. Lorsque l'on remplit l'autoclave à plus de 32 % et qu'on le chauffe, le ménisque liquide-gaz s'élève et l'autoclave se remplit d'une phase unique, proche d'un liquide, à une température inférieure à 373°C (température critique). Plus le remplissage est important au départ, plus la température à laquelle l'autoclave se remplit complètement d'une phase unique fluide sera basse. Si le remplissage est inférieur à 32 %, le ménisque liquide-gaz descend lors du chauffage, l'autoclave "bout à sec" et ne contient que la phase gazeuse à une température inférieure à 373°C ; plus le remplissage est faible, plus la température à laquelle l'autoclave bout à sec sera basse. Le ménisque liquide-gaz, dans un autoclave rempli à 32 %, ne se déplace pas au cours du chauffage et disparaît à 373°C. Au-delà de cette température, le fluide ne peut exister qu'à l'état de gaz, mais ce gaz peut avoir une masse spécifique et des propriétés de solvant analogues à celles de liquides ordinaires. Presque toutes les cristallisations hydrothermales ont été réalisées dans des solutions d'une masse spécifique supérieure à 0,32 g/cm^3.

III.b.5. Mode opératoire

Suivant le type d'autoclave utilisé, le mode opératoire varie.

Dans les autoclaves de petites dimensions, les mesures de solubilité s'effectuent dans des capsules en or scellées afin d'éviter l'attaque des parois de l'autoclave par

les solutions utilisées, ce qui fausserait les mesures et détériorerait l'appareil. On introduit dans la capsule un petit cristal de quartz, de forme irrégulière, pesant quelques dizaines de milligrammes, ainsi que la quantité de solution désirée. La capsule est alors scellée par soudure et placée à l'intérieur de l'autoclave (figure 4). Pour éviter l'éclatement de la capsule lors de la montée en température du fait de l'augmentation de pression, on la compense extérieurement par de l'argon comprimé obtenu au moyen d'un surpresseur. Un étalonnage préalable du système permet, pour obtenir la pression finale désirée, de fixer la pression à appliquer à la température ambiante. Cette pression initiale écrase la capsule qui reprendra approximativement son volume initial lors de la montée en température si le remplissage a été effectué correctement. L'essai et les mesures sont ensuite conduits ainsi qu'il est décrit plus haut. Cette façon de procéder permet de connaître avec précision la pression de travail.

Dans les autoclaves de 250 cm^3 de volume, les cristaux sont accrochés à un support et pèsent plusieurs dizaines de grammes. La pression à température donnée est dans ce cas déterminée par le remplissage initial, et les mesures de solubilité se font à remplissage initial constant et non à pression constante comme dans le cas précédent. Ces autoclaves permettent de réduire l'erreur commise sur les mesures et donc de déterminer la solubilité avec une meilleure précision.

III.b.6. Résultats obtenus

Les études de solubilités ont été effectuées dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à 0,5 M/l et 1 M/l, ainsi que dans des solutions d'hydroxyde de sodium à 1 M/l contenant du nitrite de lithium $LiNO_2$(0,1 M/l).

Les résultats obtenus, reportés sur les figures 9, 11, permettent de faire les remarques suivantes.

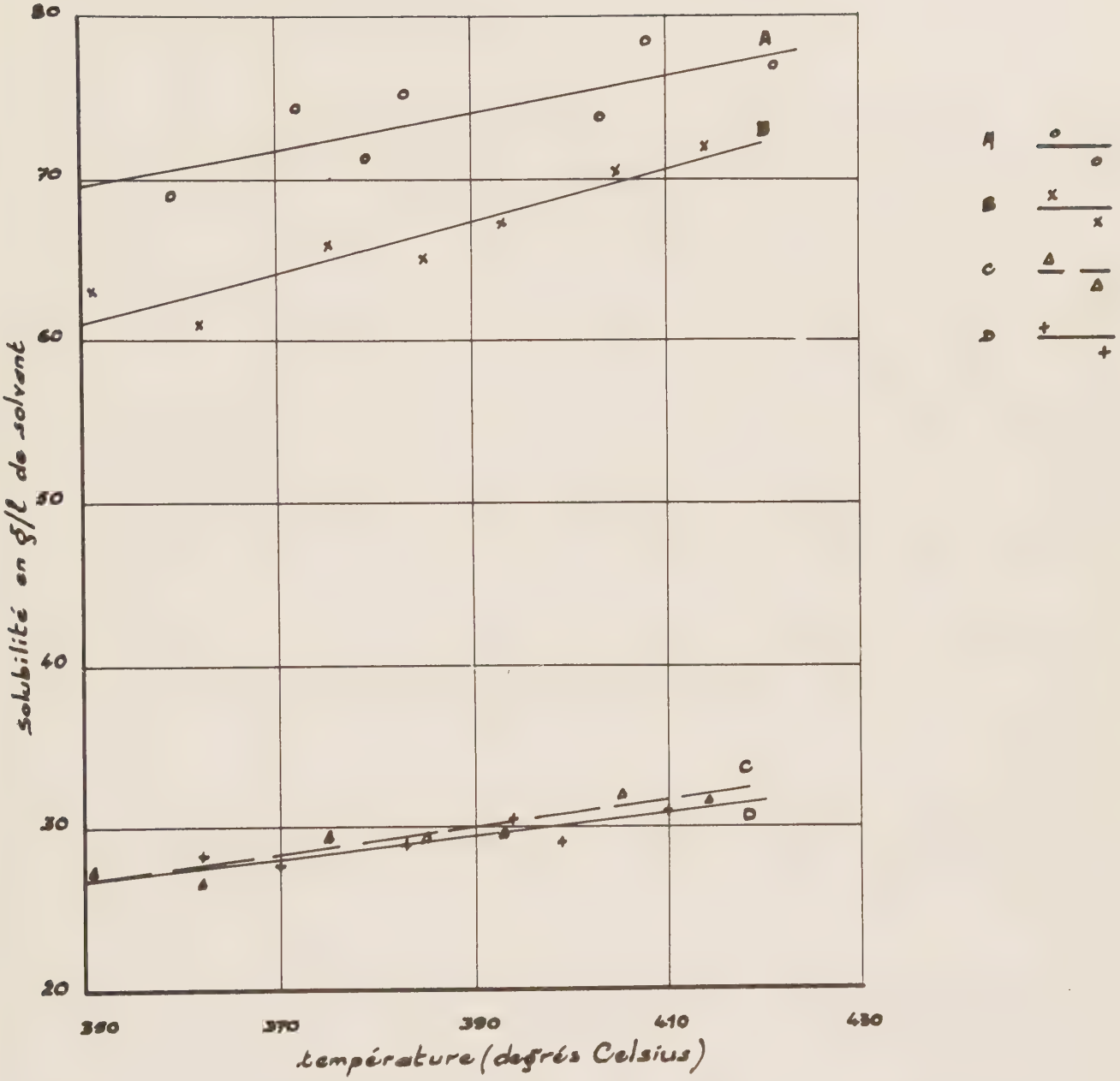


FIGURE 9 : Solubilité du quartz en fonction de la température pour différentes conditions physico-chimiques

A : Solution aqueuse NaOH 1 M/l + $LiNO_2$ 0,1 M/l
pression 1250 bars

B : Solution aqueuse NaOH 1 M/l
pression 1250 bars

C : Solution aqueuse NaOH 0,5 M/l
pression 1250 bars

D : Solution aqueuse NaOH 0,5 M/l
pression 1000 bars

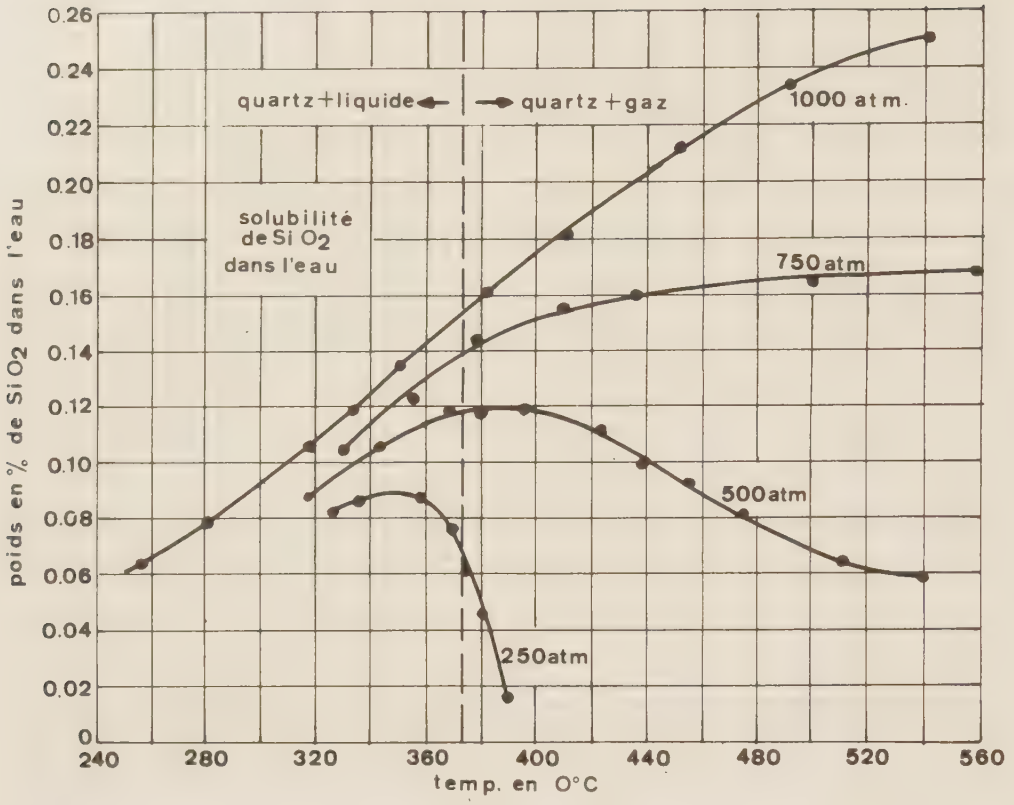


FIGURE 10 : Solubilité du quartz dans l'eau en fonction de la température (D'après KENNEDY 1950)

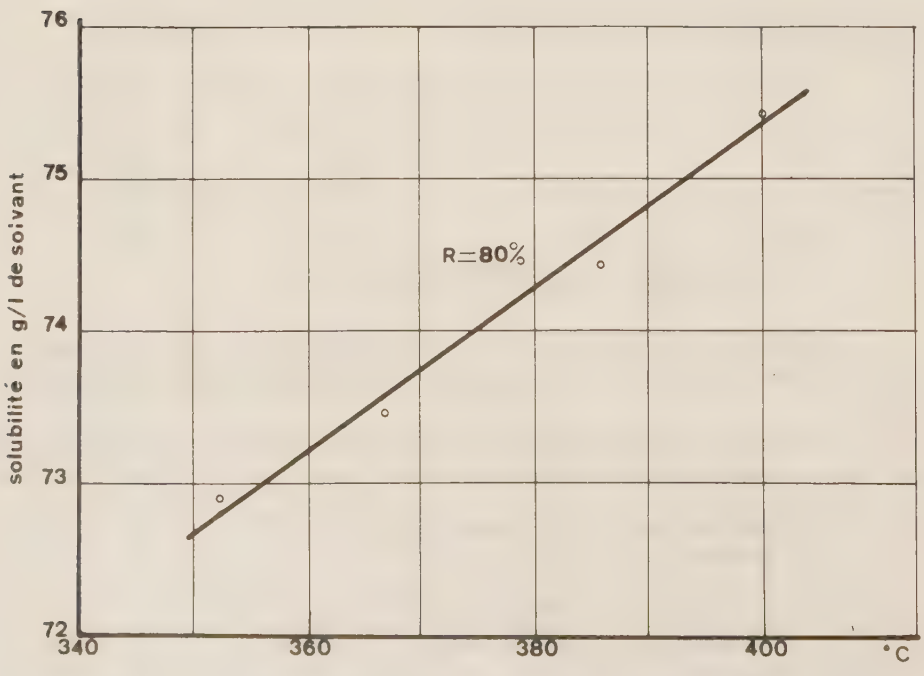


FIGURE 11 : Solubilité du quartz en fonction de la température pour un remplissage constant.
Solution aqueuse NaOH 1 M/l

Par comparaison avec les valeurs données par KENNEDY pour le quartz dans l'eau pure (figure 10), on note que la solubilité est considérablement accrue par l'adjonction d'un minéralisant.

Le domaine de températures et de pressions où nous nous sommes placés pour faire ces mesures se situe en dehors de ceux qui sont signalés comme étant des domaines de solubilité rétrograde (350°C et 400Atm pour une solution à 0,5 M/l de NaOH) (16).

Dans les zones de pressions et de températures étudiées, les solubilités sont des fonctions sensiblement linéaires de la température, c'est-à-dire que pour une différence de température ΔT entre la zone de dissolution et la zone de croissance, la variation de solubilité Δs est indépendante de la température choisie.

Les résultats trouvés pour des solutions d'hydroxyde de sodium à 0,5 M/l (figure 9) sont en accord avec ceux donnés par LAUDISE (figure 12). Les différences entre les résultats de LAUDISE et les nôtres peuvent être expliquées par les différences de mode opératoire. En effet ce dernier travaille à remplissage constant, alors que nous effectuons nos mesures à pression constante.

Quand la concentration en minéralisant atteint 1 M/l la solubilité s croît en valeur absolue, mais pour un ΔT donné, le rapport $\Delta s/s$ a tendance à décroître.

L'utilisation d'une solution contenant du lithium, sous forme de nitrite, augmente la valeur absolue de la solubilité, mais la variation de solubilité pour un ΔT considéré a tendance à être moindre que pour les solutions d'hydroxyde de sodium seul de même concentration. Ceci, ainsi que nous avons pu le vérifier, tend à diminuer la vitesse de croissance.

.../...

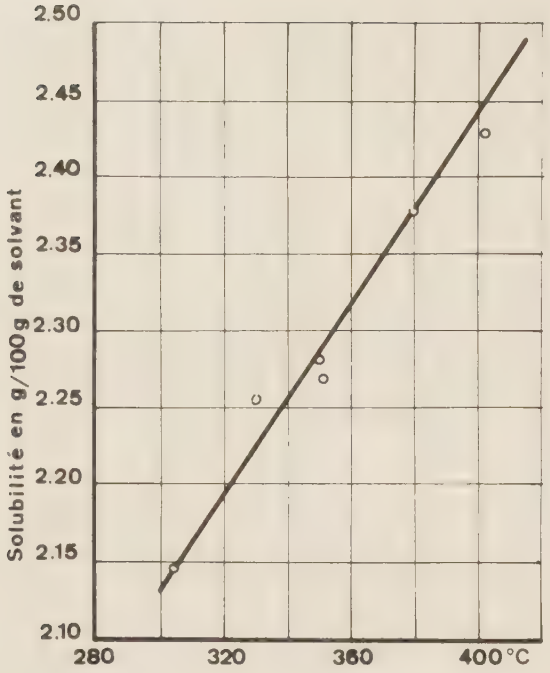


FIGURE 12 : Solubilité du quartz en fonction de la température à remplissage constant R = 80 %
Solution aqueuse NaOH 0,5 M/l
(D'après LAUDISE)

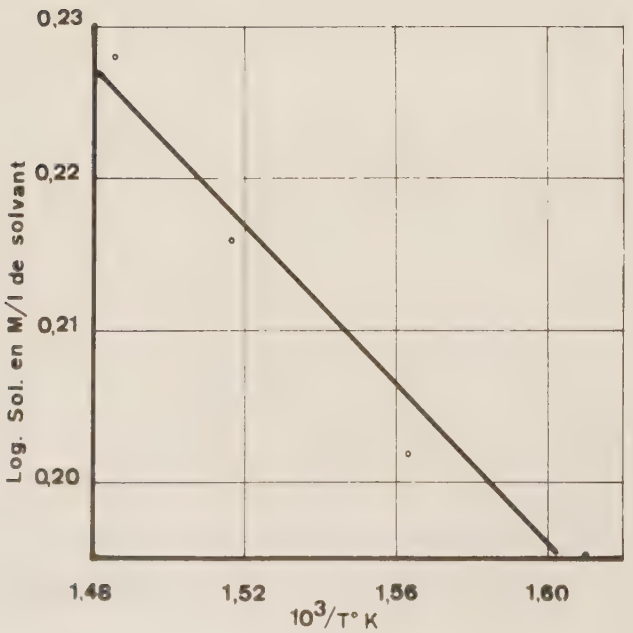


FIGURE 13 : Log. de la solubilité $f(\frac{1}{T})$ dans NaOH 1 M/l
R = 80 %

La courbe de solubilité de la figure 11 a été déterminée pour un remplissage initial constant de 80 % d'une solution de NaOH à une mole par litre.

Dans ce cas, la relation existant entre la solubilité et la température obéit à la loi de VAN'T HOFF :

$$\frac{d(\log_e s)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

où s est la solubilité en mole par litre de solution :

ΔH la chaleur de dissolution ;
T la température absolue ;
R la constante des gaz parfaits.

En traçant $\log_e s = f(1/T)$ (figure 13), on pourra déterminer ΔH.

A 80 % de remplissage dans une solution de NaOH à une mole par litre, ΔH ≈ 550 calories/mole. Toutes les mesures de solubilité obtenues montrent que la variation Δs/ΔT reste faible, ce qui estfavorable aux opérations de recristallisation hydrothermale (36).

III.c. Etude de la vitesse de recristallisation du quartz

III.c.1. Appareillage

Les procédés industriels de croissance hydrothermale du quartz permettent à l'heure actuelle d'obtenir plusieurs dizaines de kilogrammes par manipulation (14) (19) (24). La recristallisation a lieu le plus souvent dans un autoclave en acier, sans que celui-ci soit protégé par un

.../...

revêtement quelconque. Malgré une passivation partielle de la paroi par un silicate double de fer et de sodium (l'acmite $NaFe\ Si_2O_6$), la corrosion peut introduire une quantité non négligeable d'impuretés, notamment du fer, dans la solution puis dans le réseau cristallin du quartz. Outre une diminution du coefficient detransmission en ultraviolet, il faut noter que ces impuretés peuvent fixer dans le quartz des groupements OH^- qui provoquent une diminution importante du coefficient de surtension radioélectrique (45) (46) (47) (48).

On a constaté, en effet, dans les quartz obtenus par recristallisation hydrothermale, une forte absorption correspondant à la fréquence d'élongation du radical OH^- aux environs de 3μ (45) (46), ce qui prouve que lors de la recristallisation, de l'hydrogène de la solution a été incorporée au sein de réseau. D'après LAUDISE (36), les H^+ en position interstitielle compensent les charges de différents ions tels que Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} provenant du corps mère ou de l'autoclave et qui sont présents dans le réseau cristallin à la place des ions Si^{4+}.

En réduisant dans le système la concentration en éléments dont les charges sont compensées par les H^+ liés on abaisse la teneur en OH du cristal. Il est possible d'élaborer un matériau de bonne qualité en travaillant à des vitesses de croissance très faibles, ce qui constitue un handicap du point de vue économique. Si l'on veut maintenir une vitesse de croissance suffisante tout en conservant une qualité de matériau donnant des résultats équivalents à ce que peuvent fournir les quartz naturels, il devient nécessaire de trouver un artifice.

On a constaté que l'adjonction de lithium (principalement sous forme de $LiNO_2$) à la solution abaisse la quantité d'OH^- présente dans le réseau (49).

.../...

Le mécanisme de son action n'est pas expliqué et l'analyse ne montre pas une modification sensible de la concentration en Li^+ du cristal. Il semblerait que le $LiNO_2$ s'adsorbe à la surface du cristal en croissance de manière à empêcher les H^+ de pénétrer dans le réseau (36) ou qu'il forme avec certains ions gênants des composés tels que des silico aluminates de lithium (50).

Il est aussi possible de réaliser la croissance dans une enceinte en métal noble, et dans ce cas, on évite le fer et par là on abaisse la teneur en H^+. Des essais de ce type ont été réalisés (51) dans un système à double récipient. A l'intérieur d'un autoclave est disposé un deuxième récipient étanche en acier chemisé intérieurement en argent. Dans le récipient interne la recristallisation s'effectue dans des conditions très propres car la chemise d'argent n'est pratiquement pas attaquée par la solution. Toutefois, ce système présente l'inconvénient d'être encombrant, avec un volume mort relativement important car les parois du récipient interne doivent être suffisamment épaisses pour supporter une différence de pression allant jusqu'à 100 bars.

Nous avons, pour notre part, orienté nos études en vue de l'élaboration d'un matériau de haute qualité, ce qui nous a conduits à effectuer la recristallisation dans une enceinte en métal noble. Après des manipulations préliminaires dans un autoclave de 250 cm^3, nous avons fait réaliser dans un deuxième stade une première, puis une seconde installation permettant d'obtenir, dans des conditions très propres, des cristaux de dimensions utilisables pour l'usage industriel, en nombre relativement limité par opération afin de réduire les frais de fonctionnement de ces appareils.

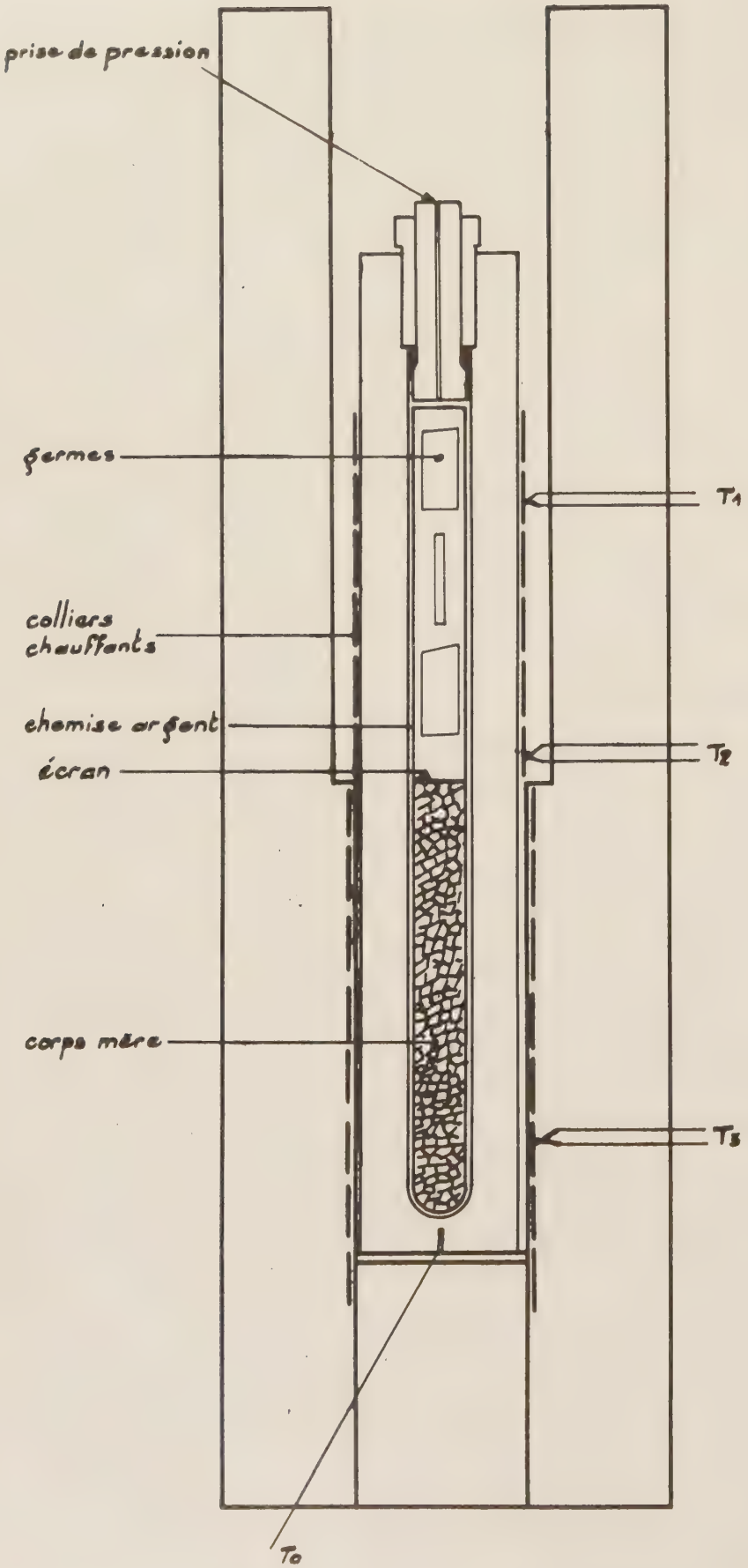


FIGURE 14 : Appareillage de recristallisation hydrothermale du quartz

III.c.1.a. Autoclaves de recristallisation
(figures 14, 15, 16)

Les plans des autoclaves que nous utilisons ont été dessinés par nous-mêmes à la suite d'une étude bibliographique et de notre expérience personnelle [14] [43] [52] [53].

Dimensions extérieures :

diamètre : 250 mm ; longueur : 1700 mm

Dimensions intérieures :

diamètre : 95 mm ; longueur : 1400 mm

Volume utile : environ 10 litres

Pression maximale admissible : 1700 bars à 400°C

Les dimensions de ces appareils permettent d'obtenir des monocristaux dont la taille convient pour les applications radioélectriques, mais en faible quantité (de l'ordre de 2 à 3 kg au maximum de cristaux par essai) évitant ainsi une mise en oeuvre trop onéreuse.

Les températures relativement peu élevées mises en jeu permettent d'éviter l'emploi d'aciers fortement alliés ou d'alliages spéciaux, ce qui est intéressant, d'une part, du point de vue économique, et, d'autre part, du point de vue technique car il convient pour des raisons de corrosion d'éviter de mettre du nickel en présence des solutions de NaOH ou Na_2CO_3 utilisées.

L'acier constituant ces autoclaves est un acier à matrice ferritique de la série des 40 CD4 élaboré par la Société Métallurgique d'IMPHY.

.../...

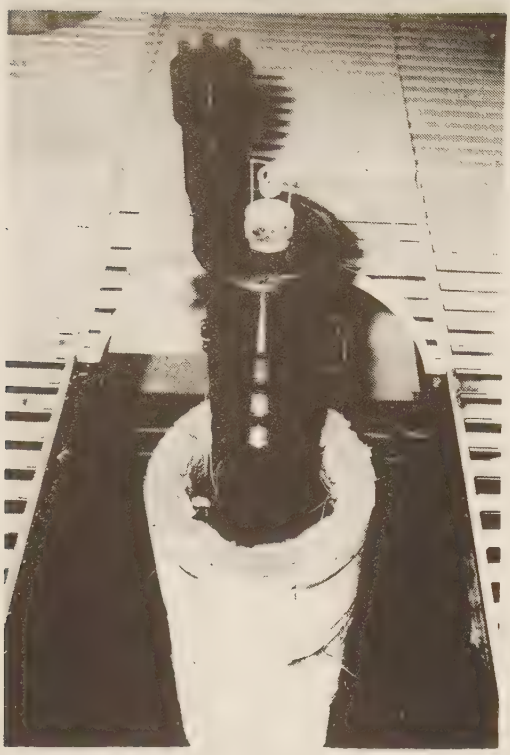


FIGURE 15 : Vue d'ensemble de l'appareillage

Cliché C.N.E.T.-L.T.A N° 10083

FIGURE 16 : Vue d'ensemble de l'appareillage

Cliché C.N.E.T.-L.T.A N° 10082

Composition de l'acier : (pour cent en poids)

C	Si	S	P	Mo	Ni	Cr	Mo	Fe
0,47	0,30	0,013	0,017	0,[illegible]	0,32	1,03	0,47	le reste

Caractéristiques mécaniques du corps d'autoclave

		20°C	400°C
Résistance à la rupture	R :	115 kg/mm^2	97 kg/mm^2
Limite élastique	E :	102 kg/mm^2	84 kg/mm^2
Allongement avant rupture	: A %		15 %

L'étanchéité est assurée par une fermeture du type à joint de BRIDGMAN modifié (52) (figure 17). Dans cette sorte de dispositif l'étanchéité est d'abord assurée sur une ligne de contact entre le joint et le corps d'autoclave, d'une part entre le joint et le piston, d'autre part. La figure 17 montre que β est supérieur à α (la différence de conicité est d'environ 2° à 3°) : lorsque la pression croît à l'intérieur de l'enceinte, le piston remonte et par un faible déplacement entraîne une déformation élastique du joint jusqu'à donner une surface, et non plus une ligne de contact. Si po est la pression régnant à l'intérieur de l'autoclave, la pression p_1 dans le joint sera :

$$p_1 = po \frac{\text{surface du piston}}{\text{surface de la portée}}$$

Ce type de fermeture a été utilisé jusqu'à 3700 bars et 500°C pour des autoclaves de grandes dimensions (16). Il est nécessaire que les états de surfaces des portées de joint ne présentent pas de rayure. Ceci conduit à roder régulièrement la portée de joint de l'autoclave à l'émeri n° 320, ainsi qu'à rectifier parfois les surfaces du joint. Si par malchance une

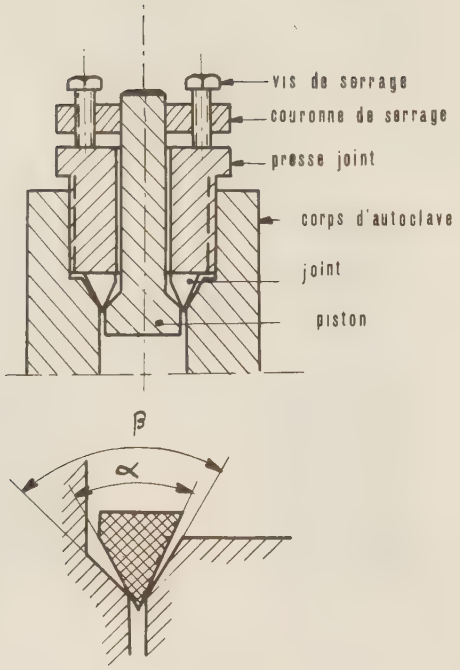


FIGURE 17 : Joint de Bridgman modifié
(D'après AUTOCLAVE ENGINEERS)

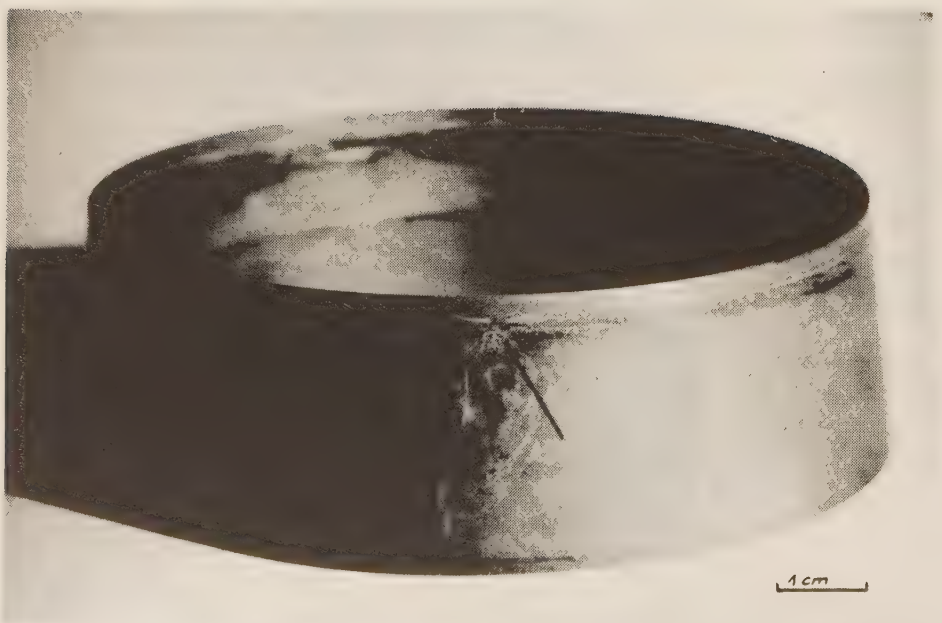


FIGURE 18 : Joint d'autoclave présentant des attaques en canaux

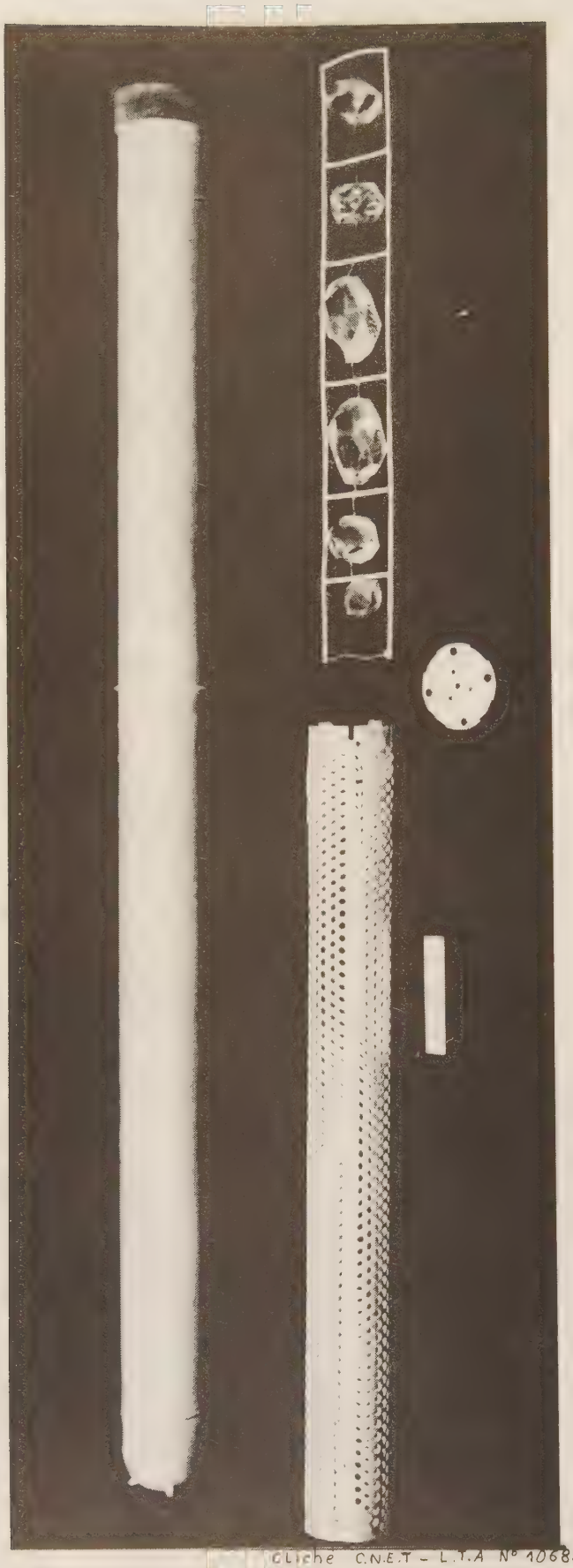
fuite se déclare au niveau du systèume de fermeture, il y a attaque de la portée et du joint par les solutions utilisées, et l'on obtient des corrosions en canaux comme on peut le voir sur la figure 18.

III.c.1.b. Chemisage interne (figure 19)

Celui-ci permet d'éviter l'action corrosive des solutions (principalement de soude) sur les parois de l'autoclave. Notre système, différent de celui qui a été signalé plus haut, consiste à utiliser une chambre en argent de faible épaisseur de paroi travaillant en équipression. Le choix de ce métal est justifié par son prix relativement peu élevé pour un métal noble, ainsi que par sa bonne résistance aux solutions alcalines faiblement concentrées.

Les volumes interne et externe du récipient en argent communiquent par un capillaire (figure 20) ce qui limite pendant le fonctionnement les échanges entre ces deux volumes à la diffusion extrêmement faible à travers le capillaire. Le corps mère est contenu dans un panier ajouré de façon à assurer une bonne circulation de la solution. Par rapport au dispositif décrit plus haut (51) pour la réalisation de monocristaux de haute qualité, il présente l'avantage de limiter de façon non négligeable le volume mort à l'intérieur de l'autoclave. Par ailleurs, la chemise en argent n'étant en aucune façon fixée au corps de l'autoclave, les opérations de chargement et de déchargement sont aisées. Le profil de température nécessaire à la recristallisation est en outre plus facile à obtenir.

.../...



Cliché C.N.E.T - L.T.A N° 10688

FIGURE 19 : Ensemble en argent (chemise, panier, écran et support de germes)

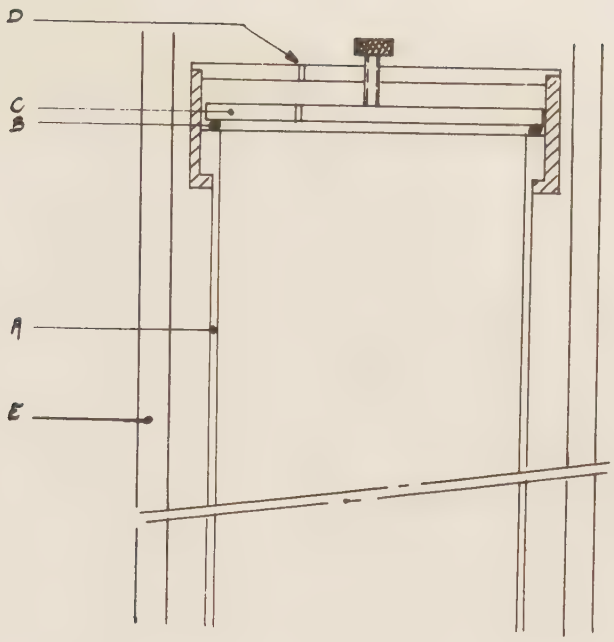


FIGURE 20 : Système de fermeture de la chemise en argent permettant de la faire fonctionner en équipression

A - Chemise en argent

B - Joint torique en argent

C - Disque en argent

D - Capillaire

E - Corps d'autoclave

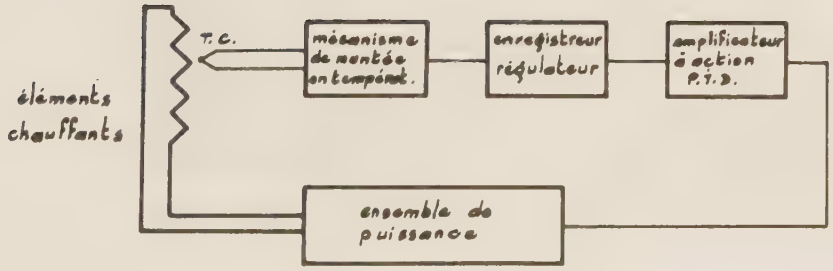


FIGURE 21 : Schéma de principe de la régulation des éléments chauffants

III.c.1.c. Dispositifs de chauffage, de régulation et de montée en température

Le chauffage des autoclaves est assuré par des colliers chauffants directement serrés sur la paroi externe des appareils, et éventuellement par des plaques chauffantes situées sous les autoclaves. Pour obtenir une répartition correcte des températures à l'intérieur de la chambre de réaction, ces colliers sont répartis en trois ensembles possédant des commandes séparées. Deux de ces ensembles assurent le chauffage de la zone de recristallisation. Les figures 14, 15 et 16, donnant une vue d'ensemble de notre montage, montrent la répartition de ces colliers ainsi que l'emplacement des thermocouples assurant la régulation. La répartition des températures est, en outre, améliorée par une disposition correcte des matériaux d'isolation, une circulation judicieuse de l'air autour de l'autoclave étant obtenue en réalisant un four du type cheminée, ainsi qu'en séparant l'espace de travail à l'intérieur de l'autoclave en deux zones distinctes par un écran convenablement percé.

Les colliers ne sont pas serrés de manière équidistante sur le corps de l'autoclave, mais judicieusement disposés afin de créer un gradient interne du type de ceux donnés figure 24.

La régulation en température des différents ensembles de colliers chauffants est assurée par des chaînes de régulation comportant un potentiomètre (Type MECI) qui commande un amplificateur délivrant un signal 1 - 5 mA continu permettant de commander, soit une inductance à saturation variable par l'intermédiaire d'un amplificateur magnétique, soit des éléments de puissance à semi-conducteurs du type "TRIAC" (figure 21).

.../...

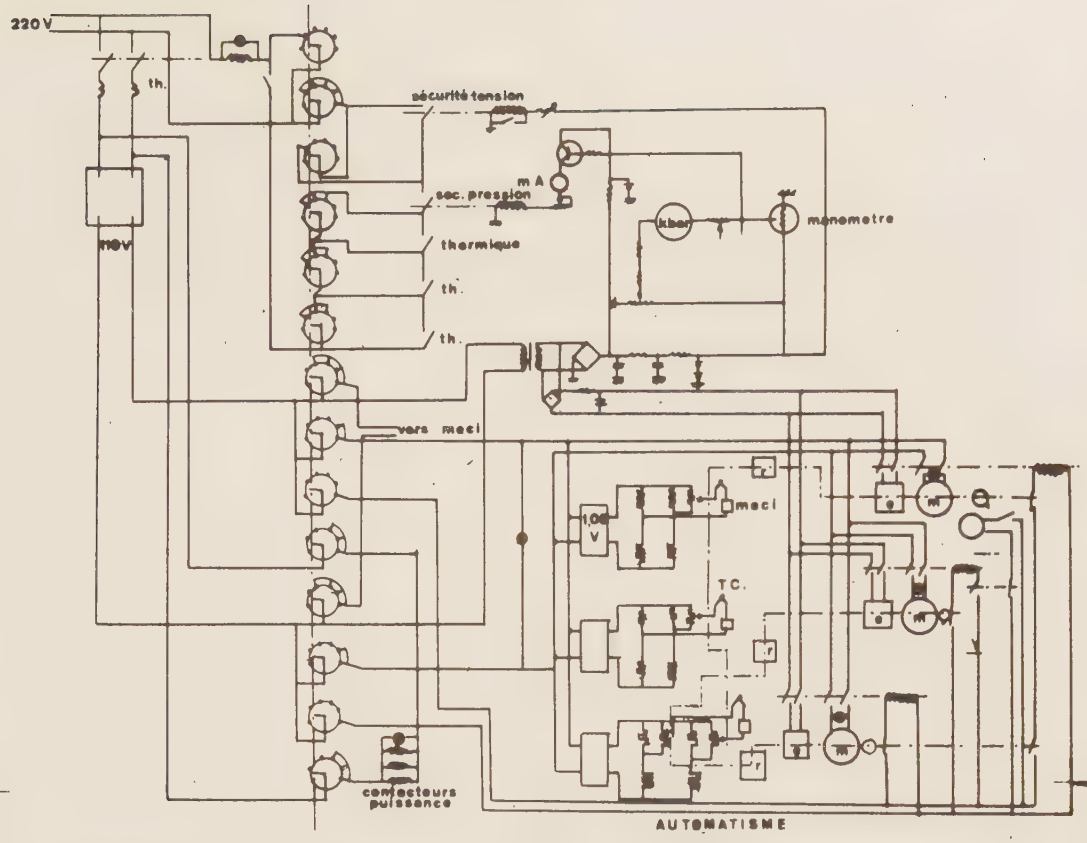


FIGURE 22 : Schéma électrique de l'installation

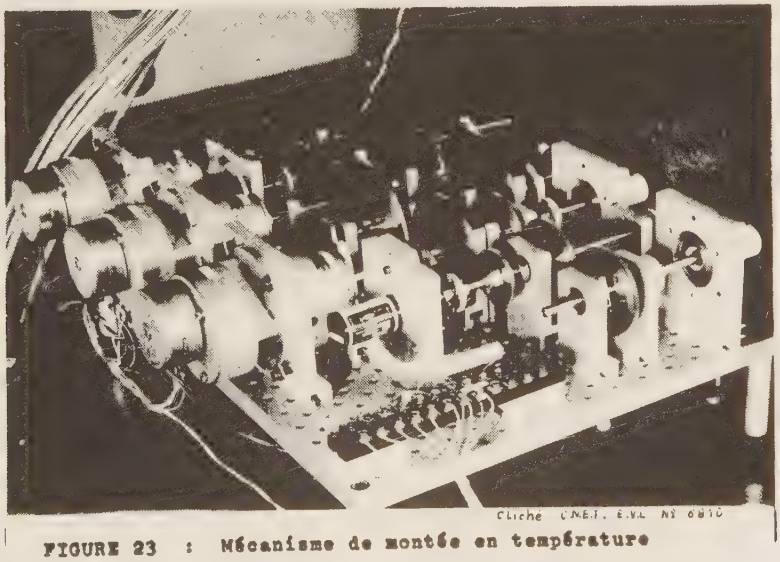


FIGURE 23 : Mécanisme de montée en température

La montée en température des autoclaves, ainsi que l'ajustement du gradient, sont assurés automatiquement par un dispositif de réglage et d'asservissement des potentiomètres de commande (figure 22 et 23) afin d'éviter, au cours de la montée en température, une dissolution trop importante des germes ou même leur destruction à la suite de contraintes thermiques trop importantes.

III.c.1.d. Dispositifs de sécurité

Les recherches entreprises sur la recristallisation hydrothermale du quartz sont menées dans un bâtiment spécialement aménagé à cet effet et offrant le maximum de garanties en cas de fuite ou d'éclatement d'un récipient sous pression.

La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre du type BOURDON placé directement à côté de l'autoclave. Ce manomètre est muni d'un potentiomètre solidaire de l'axe de l'aiguille, ce qui permet d'envoyer un signal électrique dans la salle de contrôle, qui est séparée des locaux d'expérience par un mur épais.

Différents dispositifs de sécurité équipent l'appareillage de chauffage :

Sécurité sur la température
Sécurité sur la pression
Sécurité supplémentaire pour le cas où les dispositifs normaux de sécurité ne sont pas alimentés.

.../...

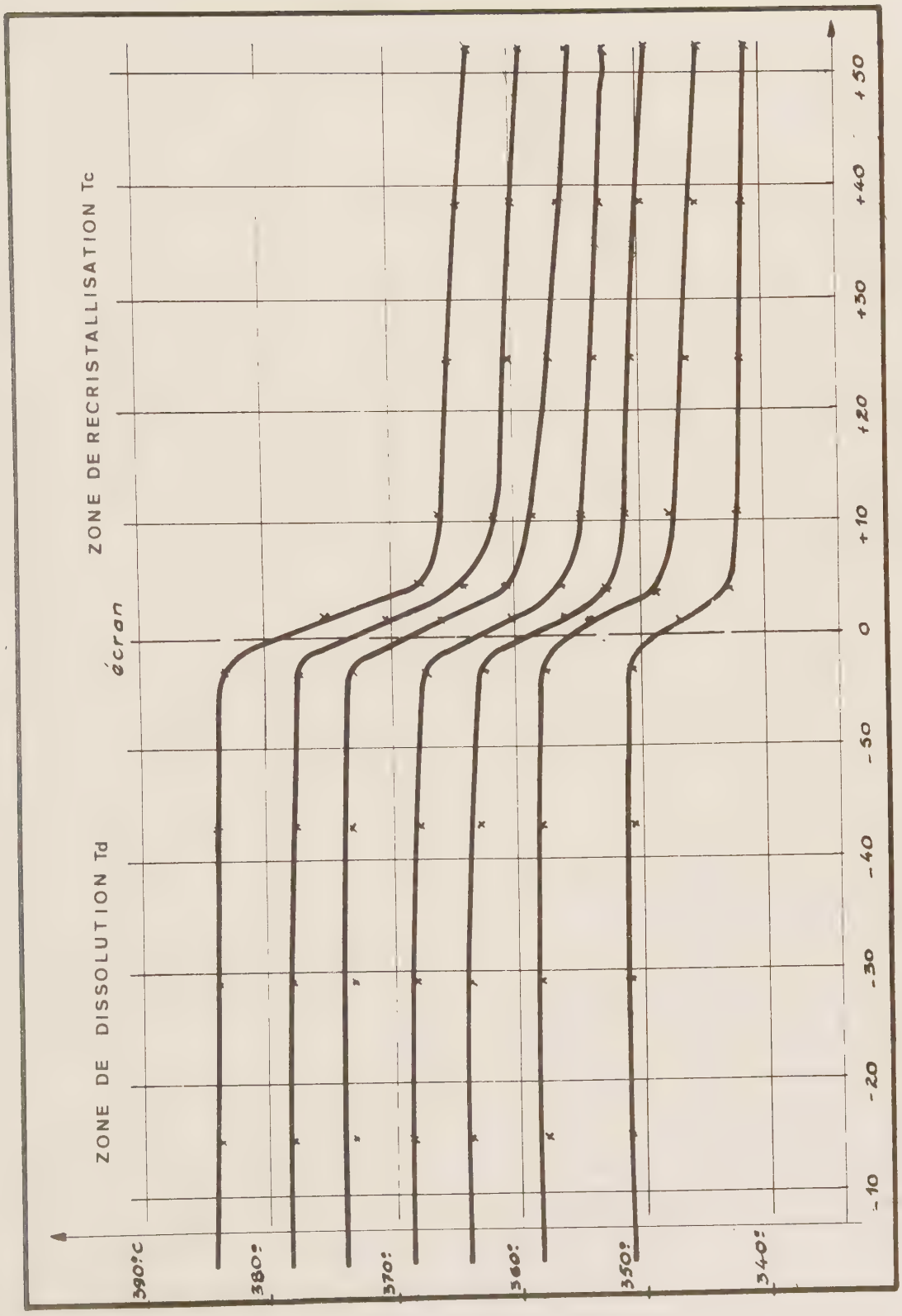


FIGURE 24 : Profil des températures dans l'axe d'un autoclave en cours de fonctionnement

III.c.2. Etalonnage des autoclaves

III.c.2.a. But de l'étalonnage

Il n'est pas possible, au cours des essais de recristallisation du quartz, d'effectuer des mesures de température dans les zones de croissance et de dissolution par suite des phénomènes de corrosion ainsi que pour des raisons de commodité principalement dans le cas de l'utilisation d'une enceinte en argent. Les seules mesures qui peuvent être effectuées le sont aux extrémités inférieure et supérieure, ainsi que lelong de l'autoclave à l'extérieur (figure 14). Il faut donc, pour avoir une idée précise des températures à l'intérieur de l'autoclave, effectuer un étalonnage complet de l'appareillage, c'est-à-dire déterminer, à l'aide d'un thermocouple se déplaçant dans un tube à pression plongeant jusqu'au fond de l'autoclave, le profil des températures suivant l'axe de celui-ci en fonction des températures externes imposées et du coefficient de passage de l'écran.

Cet écran a pour but de définir à l'intérieur de l'autoclave deux zones pratiquement isothermes, la zone de dissolution et la zone de cristallisation ; tout le gradient de température existant dans l'autoclave est pratiquement localisé au niveau de l'écran (figure 24). Ce type de profil de température correspond à des conditions favorables pour la recristallisation hydrothermale et assure une dissolution régulière du quartz dans la zone du corps mère, ainsi qu'une vitesse de croissance pratiquement constante dans la zone de recristallisation. Un gradient de température trop important le long de cette zone conduit à obtenir des cristaux dont la vitesse de croissance n'est pas constante et est plus grande pour les cristaux situés en haut de la zone. Ces mesures ont permis de noter que malgré l'excellente régulation externe (de l'ordre de $\pm$ 0,1°C à 400°C), il existe des variations rapides de température de l'ordre de $\pm$ 0,5°C à l'intérieur de l'autoclave, très probablement dues aux turbulences des courants de convection. Ces variations sont d'ailleurs beaucoup plus importantes au niveau de l'écran ($\pm$ 2°C).

.../...

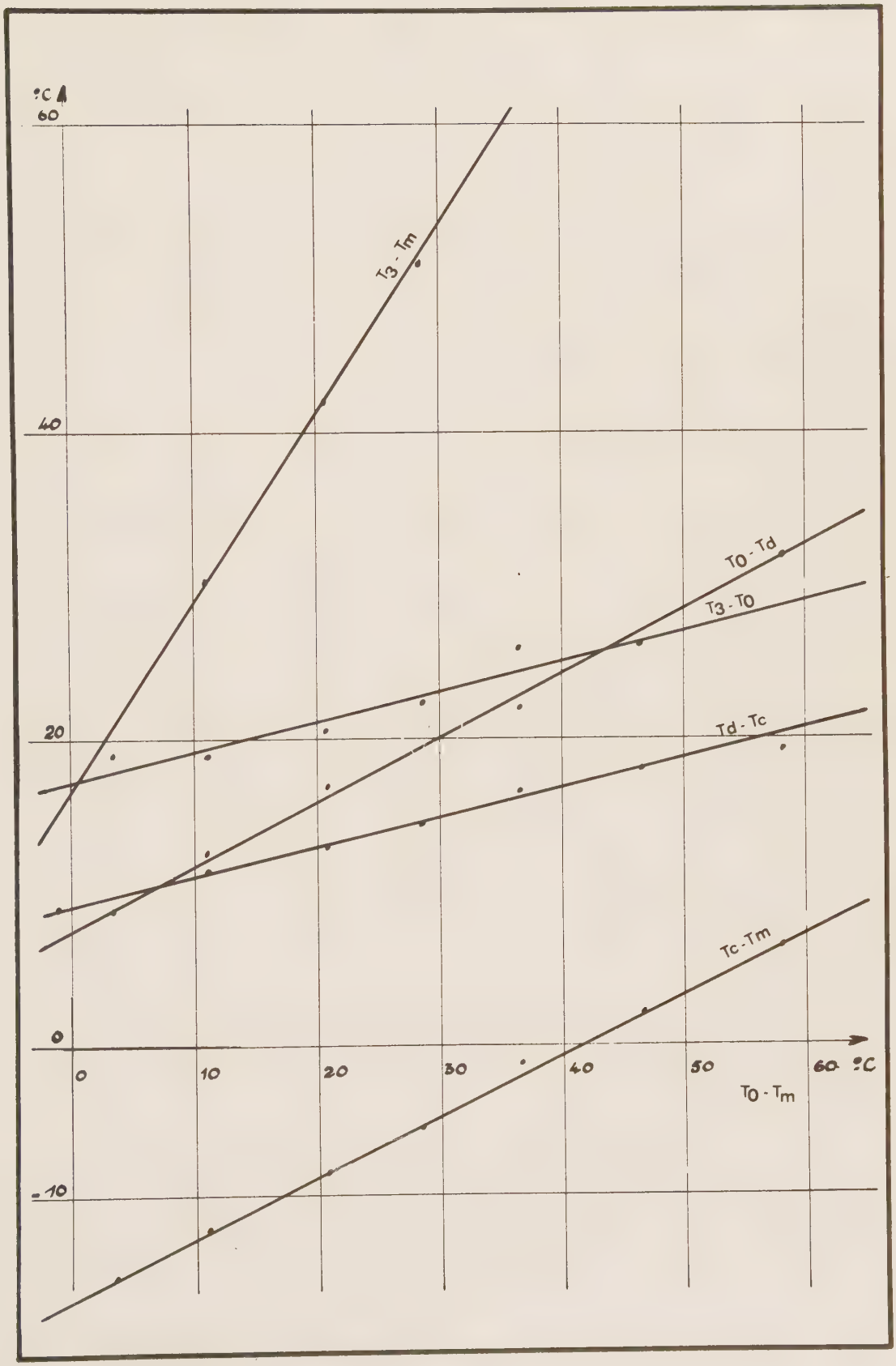


FIGURE 25 : Abaques permettant de fixer les températures externes en fonction des températures internes désirées

III.c.2.b. Mode opératoire

Pour effectuer les étalonnages, il convient de se placer, en ce qui concerne la concentration de la solution utilisée, le remplissage de l'autoclave et les températures, dans la gamme des conditions opératoires utilisées lors des essais de recristallisation.

Les solutions utilisées sont des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à 0,5 N ou 1 N, les remplissages étant de 70 à 75 % et la gamme de températures comprise entre 340 et 390°C. L'enceinte en argent ainsi que le panier destiné à contenir le corps mère sont en place.

Avec une puissance donnée de la plaque chauffante située sous l'autoclave on trace plusieurs profils de température interne en faisant varier les températures T_3 et Tm (voir figure 14). On note la température To axiale au fond de l'autoclave et, à l'aide des relevés, les températures moyennes Tc et Td des zones de recristallisation et de dissolution. Ceci permet de tracer un réseau de courbes qui, dans l'intervalle de température considéré, sont des droites (figure 25) et nous permettent de fixer les températures extérieures de manière à obtenir des valeurs déterminées pour Td et Tc. Ce sont :

$$Td - Tc = f(To - Tm)$$
$$T_3 - Tm = f(To - Tm)$$
$$T_3 - To = f(To - Tm)$$
$$To - Td = f(To - Tm)$$
$$Tc - Tm = f(To - Tm)$$

L'étalonnage terminé, la validité des abaques obtenues est vérifiée en choisissant quelques points de fonctionnement et en vérifiant à l'aide de la canne de mesure que le profil désiré a été obtenu.

.../...

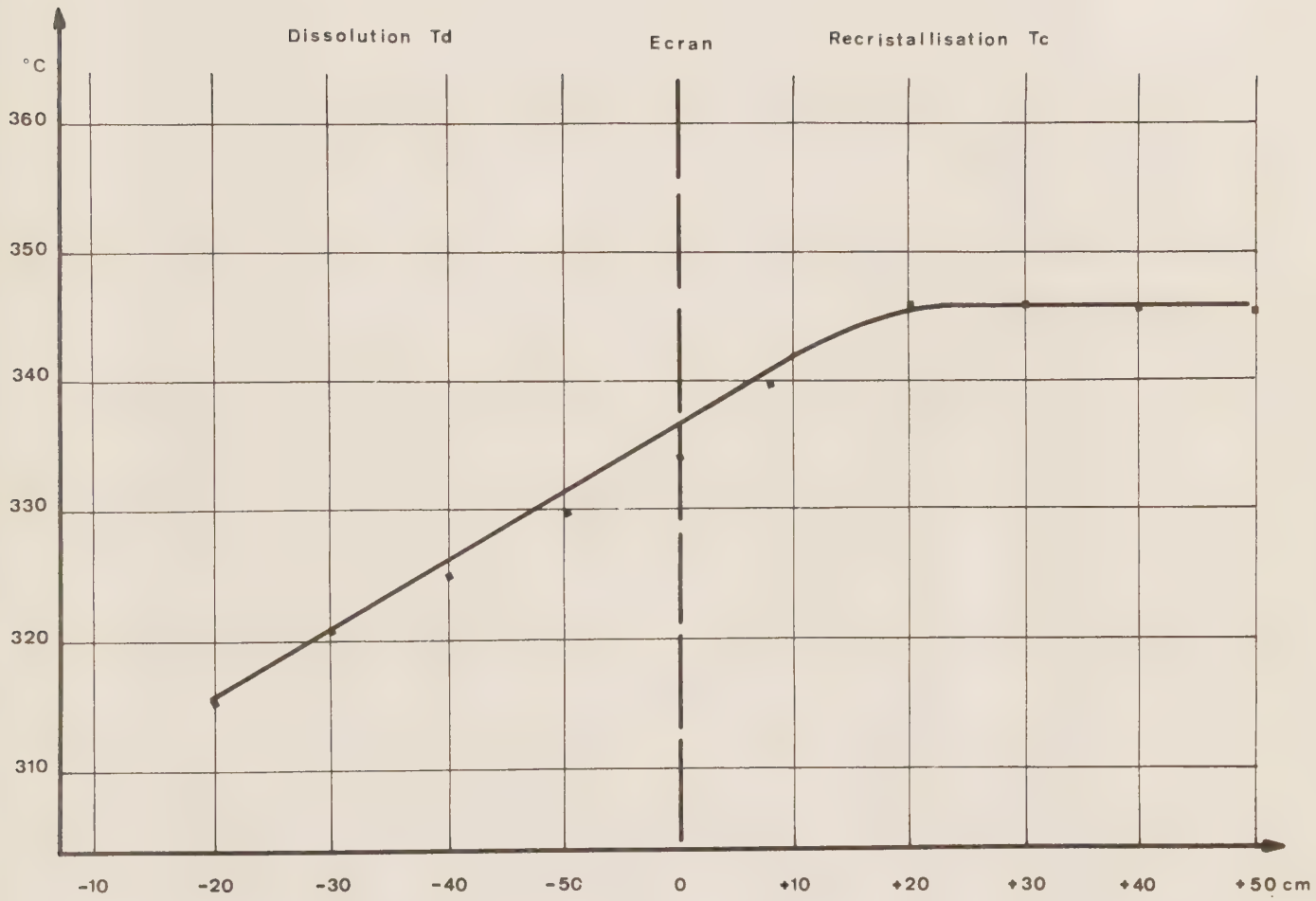


FIGURE 26 : Profil des températures obtenues en inversant le gradient de température par rapport à la figure 24

Exemple d'utilisation :

Si l'on désire effectuer une recristallisation à 350°C avec une température de dissolution de 365°C, soit

$$Td - Tc = 15°C$$

les abaques donnent alors :

$$To - Tm = 31°C$$

$$Tc - Tm = - 4,5°C$$

$$To - Td = 20,5°C$$

$$T_3 - To = 23,5°C$$

$$T_3 - Tm = 54°C$$

On peut ainsi déterminer To, T_3 et Tm, et en utilisant les relations ci-dessus, nous obtenons :

$$Tm = 354,5°C$$

$$To = 385,5°C$$

$$T_3 = 409°C$$

Lorsque l'on inverse le gradient de température le long de l'autoclave (température de la zone de dissolution inférieure à la température de la zone de recristallisation) il s'établit à l'intérieur de celui-ci un profil de températures du type de celui représenté figure 26. L'écran n'apparaît alors absolument pas et les relevés de températures montrent qu'il n'y a pratiquement aucun courant de convection. Les zones de même densité se superposent jusqu'au sommet de l'autoclave sans se mélanger.

III.d. Résultats des essais de recristallisation

Ces essais nous ont permis d'obtenir des monocristaux ayant les dimensions nécessaires pour les applications industrielles (figures 27, 28), et de plus, d'arriver à une connaissance suffisante des paramètres de croissance pour conduire nos essais en fonction de la qualité désirée du matériau final.

FIGURE 27 : Monocristaux de quartz de synthèse

Cliché C.N.E.T - L.T.A Nº 10690

FIGURE 28 : Monocristal de quartz de synthèse

Cliché C.NET_L.T.A N° 9780

III.d.1. Conduite des manipulations

Après lavage à l'acide chlorhydrique et rinçage abondant à l'eau distillée, le corps mère constitué de morceaux de quartz naturel est introduit dans le panier en argent qui, après obstruction par l'écran à sa partie supérieure, est lui-même mis dans le récipient en argent (figure 19). Ce corps mère doit être en quantité suffisante pour que la solution soit toujours, dans la zone de dissolution, en présence d'un excès de quartz à l'état solide, afin d'assurer une sursaturation correcte. Ceci revêt une importance capitale dans le cas d'un procédé industriel où la surface des cristaux en croissance peut devenir appréciable par rapport à la surface du corps mère. D'après LAUDISE (16), la vitesse de croissance demeure sensiblement constante si le rapport de la surface du corps mère à la surface des germes reste supérieur à 5. Les germes, lavés à l'acide chlorhydrique puis rincés sont fixés à leur support par des fils d'argent et introduits dans l'enceinte après que l'on ait relevé toutes leurs caractéristiques (poids et dimensions linéaires). Le volume libre existant dans l'autoclave est déterminé et le remplissage désiré effectué avec la solution de sorte qu'au cours de la montée en température les échanges s'effectuent de l'intérieur vers l'extérieur de la chemise en argent. Celle-ci est alors fermée, puis mise dans l'autoclave.

A la fin de l'essai, les caractéristiques des différents cristaux obtenus sont également relevées, ce qui permet de déterminer les vitesses de croissance avant que l'on découpe des échantillons pour les différents tests de caractérisation.

III.d.2. Influence sur la vitesse de recristallisation des différents paramètres opératoires :

L'influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance a fait l'objet de nombreux travaux (1) (10) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18).

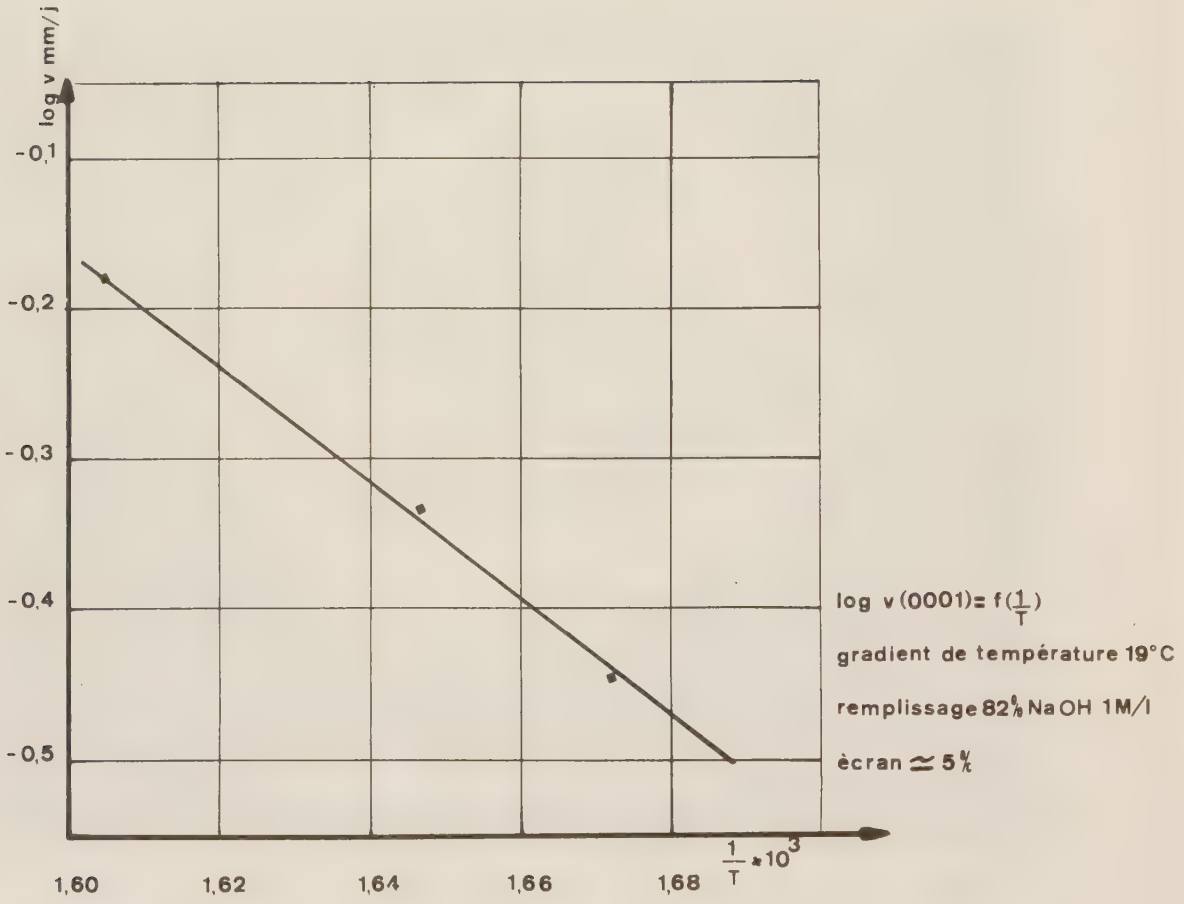


FIGURE 29 : log. $V_{(0001)}$ en fonction de $\frac{1}{T}$

(T température de recristallisation en degrés Kelvin)

Nous avons été toutefois conduits à reprendre ces études dans le but de déterminer quelle était l'influence des différents paramètres de croissance sur la qualité du quartz car les conditions de nos essais sont différentes de celles reportées dans la bibliographie. Chacun des paramètres étudiés (température de recristallisation, pression, gradient de température entre les deux zones, nature et concentration de la solution, influence de la nature et de l'orientation des germes) l'a été en maintenant dans la mesure du possible les autres constants. Les conclusions que nous avons pu tirer de nos résultats concordent avec celles que nous avons trouvé dans la bibliographie.

III.d.2.a. Température de recristallisation

La vitesse de croissance pour un plan cristallographique donné est liée à la température de recristallisation par la relation expérimentale suivante (36) :

(1) $$\frac{d \log_e v}{\quad} = \frac{A}{RT^2}$$

Ainsi que le montre la figure 29 tracée pour des températures de recristallisation de 325°C à 350°C :

v est la vitesse de croissance de la face considérée ;
T la température absolue ;
R la constante des gaz parfaits ;
A une constante.

En considérant que la réaction du processus hydrothermal est dans ce cas unimoléculaire, on peut écrire que :

(2) $$\frac{dc}{dt} = k\,s,$$

où c est la concentration de la solution supposée non renouvelée au voisinage d'une face donnée. On l'exprime en mole/cm^3.

k est une constante de temps exprimée en s^{-1},

Δs la sursaturation en mole/cm^3 qui, dans les conditions choisies, peut être considérée comme égale à la différence de solubilité entre la zone de dissolution et la zone de recristallisation.

La vitesse de croissance d'une face est évidemment proportionnelle à la quantité de SiO_2 déposée, donc à dc/dt. On peut alors définir un facteur α, tel que :

$$\frac{v}{\alpha} = \frac{dc}{dt} \qquad (3)$$

On a alors :

$$v = k\alpha\Delta s, \qquad (4)$$

où α est une constante de conversion dimensionnelle.

La constante K est liée à la température par la relation d'Arrhénius :

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \qquad (5)$$

où ΔE est l'énergie d'activation.

En combinant (4) et (5), on obtient :

$$\frac{d \log_e v/\alpha\Delta s}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (6)$$

L'équation (1) devient alors un cas particulier de l'équation (6) à condition que Δs soit constant. Ceci est réalisé lorsque les phénomènes intervenant à l'interface cristal-solution sont l'étape la plus lente du processus de croissance. En effet, dans ce cas, la concentration en silice de la solution au voisinage du germe est très voisine de la solubilité du corps mère. Or, la solubilité varie linéairement

.../...

en fonction de la température dans l'intervalle considéré et à pression constante. La sursaturation est donc constante lorsque le gradient de température est le même.

L'énergie d'activation, calculée à partir de la figure 9 pour une face (0001) à 82 % de remplissage dans une solution à une mole par litre en NaOH, est de 19,5 k/calories par mole, ceci en bon accord avec les résultats donnés par LAUDISE 15, 16, 18 ainsi que CHERNOV et KUZNETSOV (54).

III.d.2.b. Gradient de température entre les deux zones (figure 30)

Dans le domaine étudié, la vitesse de croissance est une fonction linéaire du gradient de température existant entre la zone de recristallisation et la zone de dissolution à l'intérieur de l'autoclave. Il semble que ceci reste vrai pour de faibles différences de température et que la croissance cesse lorsque le gradient tend vers une valeur nulle.

En augmentant la différence de température entre les deux zones, il est possible d'atteindre des vitesses de croissance très importantes, mais on favorise ainsi l'apparition de défauts dans le cristal. Les processus de désorption au niveau du germe ne suivent plus alors l'apport de matière sur le cristal.

III.d.2.c. Remplissage de l'autoclave (figure 31)

Ce paramètre joue un rôle important, car il détermine la pression lorsque l'on a fixé la nature du minéralisant et sa concentration, ainsi que les températures des zones de dissolution et de recristallisation. Pour notre part, nous avons principalement travaillé avec des solutions d'hydroxyde de sodium à 0,5 et une mole par litre, et à des remplissages de 71 % et 82 % conduisant pour des températures de l'ordre de 350°C à des pressions variant entre 600 et 1700 bars.

.../...

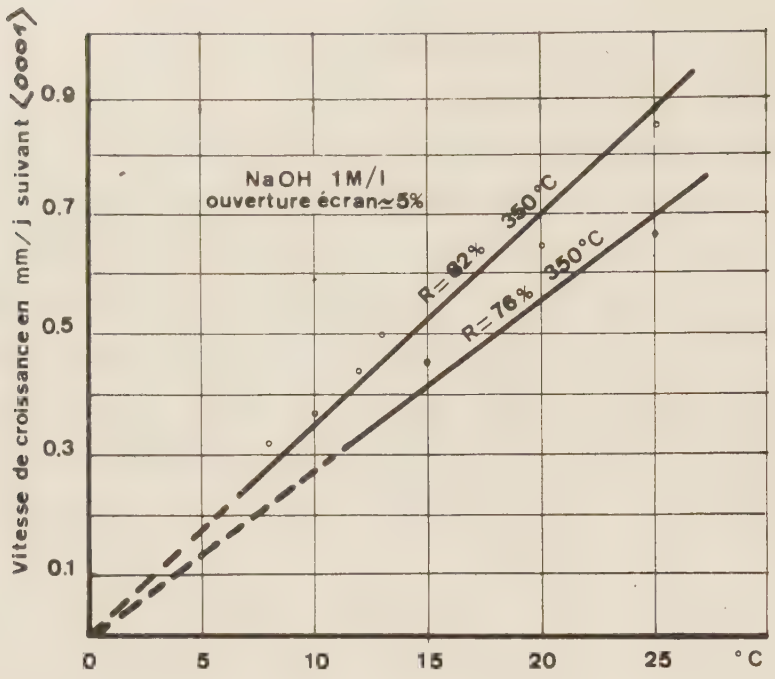


FIGURE 30 : Vitesse de croissance suivant <0001> en fonction du gradient de température établi entre les deux zones

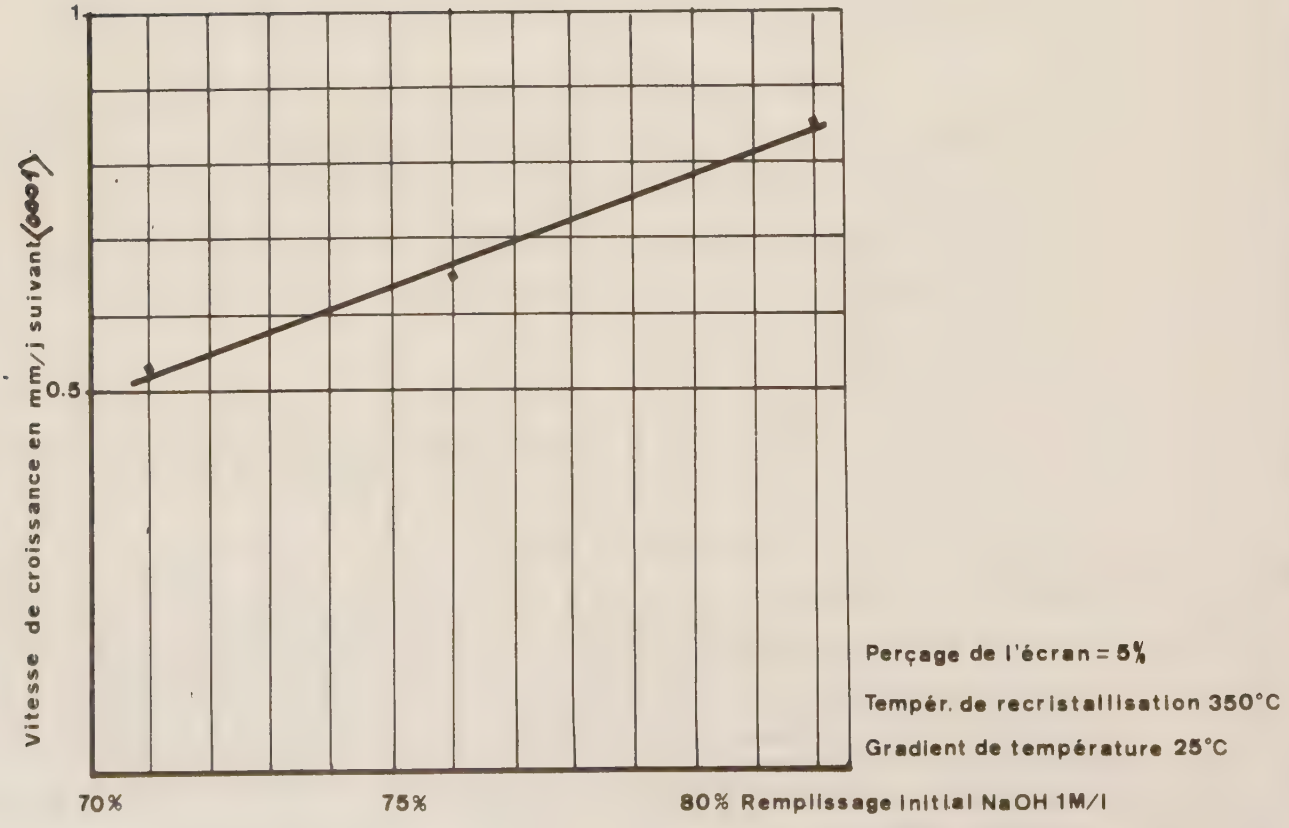


FIGURE 31 : Vitesse de croissance suivant <0001> en fonction du remplissage initial de l'autoclave

Dans les domaines où nous avons fait nos essais, la vitesse de croissance peut être considérée comme une fonction linéaire du remplissage. Cependant ce résultat n'est plus valable pour les essais effectués à de forts coefficients de remplissage et à des températures de recristallisation élevées 14, 15, 16, 18 (vers 82 % et 385°C) ; à ce stade, une faible variation du coefficient de remplissage entraîne une grande variation de la vitesse de croissance. L'augmentation de la vitesse de croissance s'accompagne alors, contrairement aux résultats habituels, d'une amélioration de la qualité du cristal (examen optique), ce qui laisse supposer qu'il survient des changements dans le mécanisme d'hydrolyse des complexes en solution (16) (54) (55).

III.d.2.d. Nature et concentration de la solution (figures 32 a et b)

Il semble que, les autres paramètres conditionnant la croissance demeurant constants, l'augmentation de la concentration en NaOH jusqu'à 1,25 mole par litre produit une légère augmentation de la vitesse de croissance et de la qualité optique du cristal obtenu. Elle s'accompagne en outre de variations dans les vitesses relatives de croissance des faces des unes par rapport aux autres.

L'adjonction dans la solution de lithium sous forme de $LiNO_2$ diminue la vitesse de croissance. Ce résultat était prévisible car la pente de la droite de solubilité du quartz dans une solution de soude contenant du nitrite de lithium (fig. 9) est plus faible que pour une solution d'hydroxyde de sodium seul.

.../...

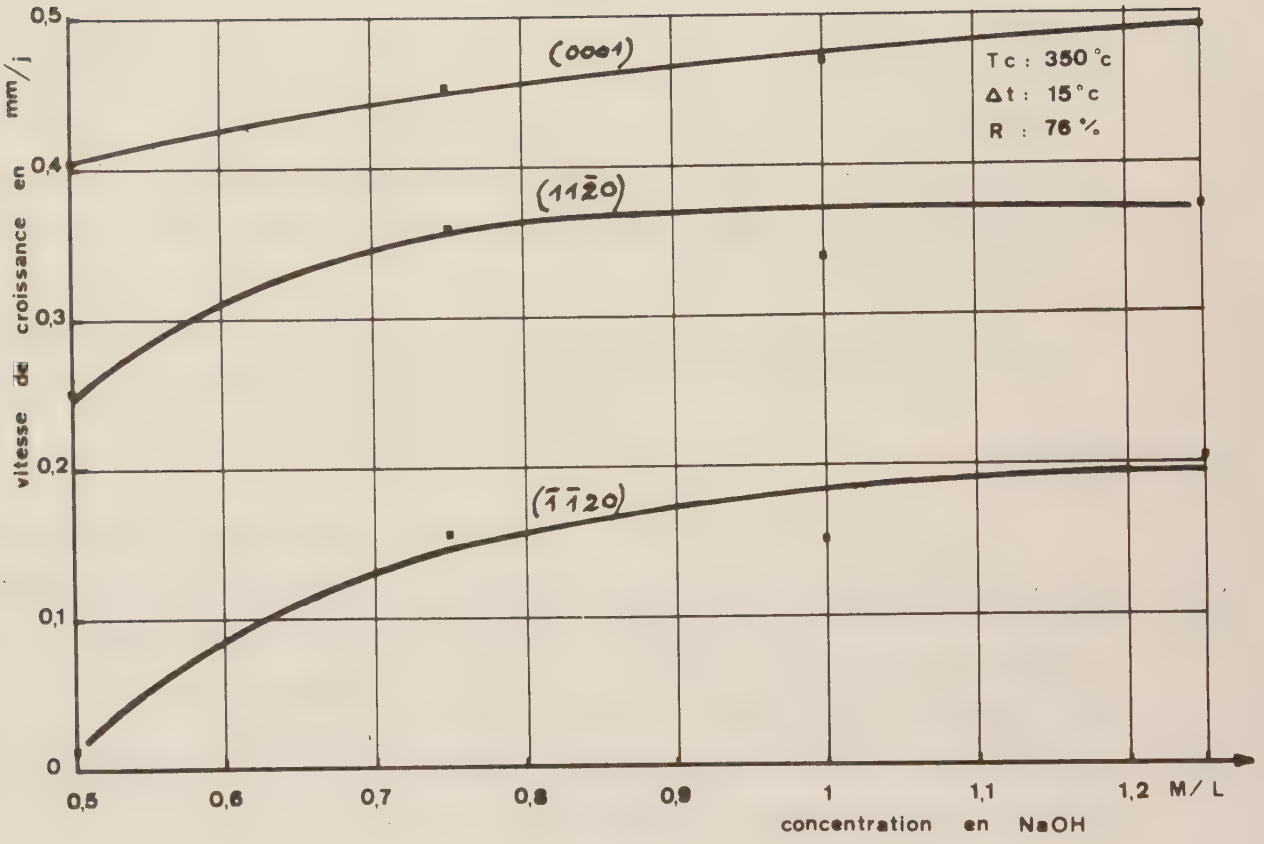


FIGURE 32A : Vitesse de croissance de différentes faces en fonction de la concentration en NaOH dans le solution

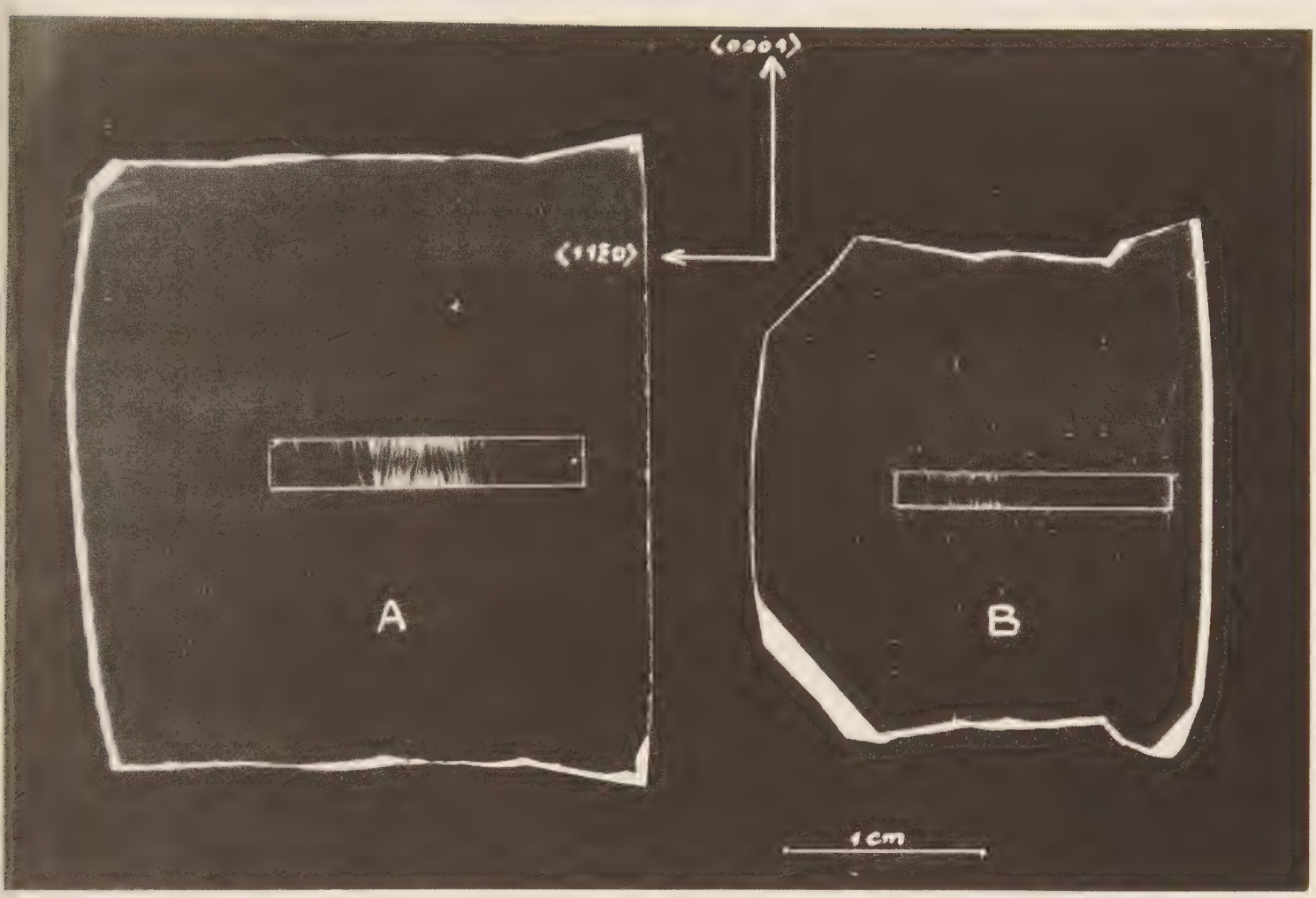


FIGURE 32-B : Sections de cristaux montrant les différents faciès obtenus lorsque l'on change la concentration en NaOH

A : NaOH 1 M/l ; R = 76 % ; Trec : 350°C
ΔT = 15°C $V_{(0001)}$ = 0,47 mm/j

B : NaOH 0,5 M/l ; R = 76 % Trec : 350°C
ΔT = 15°C $V_{(0001)}$ = 0,40 mm/j

Le tableau ci-dessous permet d'établir une comparaison

Solvant (Solutions aqueuses)	NaOH 1 M/l + $LiNO_2$ 0,1 M/l	NaOH 1 M/l
vitesse de croissance d'une face (0001)	0,41 mm/j	0,47 mm/j

Conditions opératoires : température derecristallisation : 350°C
gradient de température entre les deux zones : 15°C
Remplissage 76 %.

Quelques croissances ont été faites dans des solutions de Na_2CO_3 et l'on a pu constater, pour des conditions thermodynamiques et géométriques identiques, une vitesse de croissance suivant l'axe optique accrue. Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés [10] [5] de solubilité du quartz dans Na_2CO_3, la variation de solubilité étant plus forte dans le carbonate que dans l'hydroxyde, pour un même intervalle de température.

Les solutions se comportent différemment en ce qui concerne la nucléation. Elle se produit dans des solutions de Na_2CO_3 à 1,3 mole par litre pour un remplissage de 79 %, une température de recristallisation de 350°C et un gradient de 9°C, alors que pour des solutions de NaOH, dans des conditions similaires, nous n'avons pas eu de nucléation pour des gradients allant jusqu'à 25°C. Cette tendance à la nucléation spontanée existe de même dans les solutions contenant du nitrite de lithium.

.../...

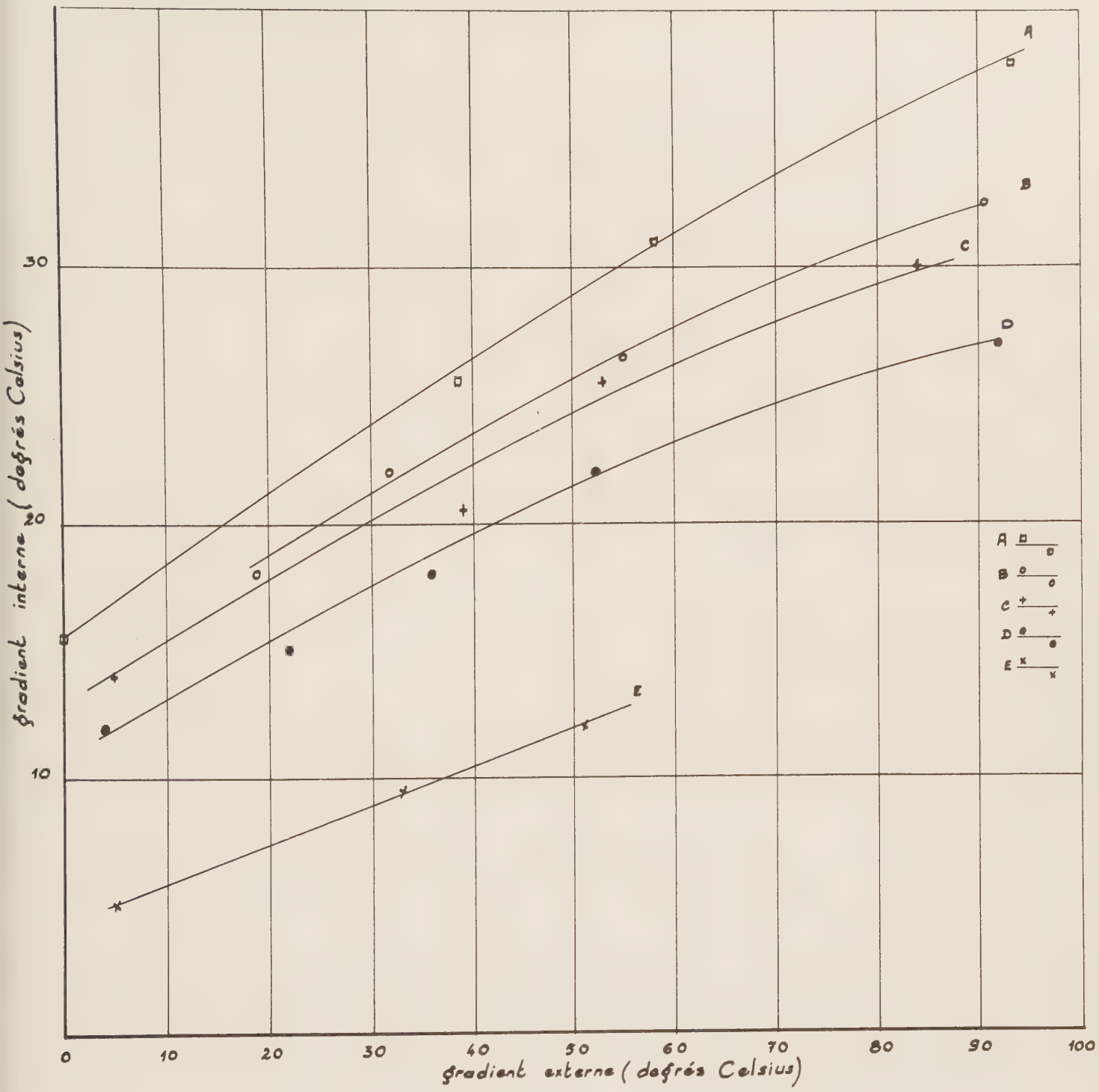


FIGURE 33 : Gradient de température interne obtenu en fonction du gradient externe imposé pour différentes géométries internes de l'autoclave

A. Ecran ouverture 3 % sans chemise interne
B. Ecran ouverture 5 % sans chemise interne
C. Ecran ouverture 3 % avec chemise interne
D. Ecran ouverture 5 % avec chemise interne
E. Ecran ouverture 10 % avec chemise interne

Pour des concentrations en hydroxyde de sodium supérieures à 1,5 mole par litre, il y a apparition d'une phase dite lourde, c'est-à-dire précipitation d'un silicate stable qui peut inhiber totalement le processus de croissance.

III.d.2.e. Ouverture de l'écran par rapport à la section interne de l'autoclave

L'écran, assurant la séparation de l'intérieur de l'autoclave en deux zones de travail, joue un rôle important : suivant son coefficient de passage, il ralentit plus ou moins les courants de convection, permettant pour un même gradient externe, d'avoir un gradient interne plus ou moins élevé.

L'étalonnage de l'autoclave nous a montré que pour un gradient externe donné et pour des ouvertures d'écran comprises entre 3 et 10 % (nous n'avons pas fait de mesures pour des coefficients de passage supérieurs), le gradient interne varie sensiblement suivant une loi linéaire décroissante en fonction du coefficient de passage de l'écran.

Pour un coefficient de passage donné de l'écran, dans un certain domaine, le gradient interne varie linéairement en fonction du gradient externe. Toutefois, il n'est pas possible pour un écran donné d'augmenter ce dernier au-delà de certaines limites à cause de l'échange de calories entre zones haute et basse de l'autoclave qui devient trop important et rend illusoire toute régulation de la zone de recristallisation.

La figure 33 indique les variations du gradient interne en fonction du gradient externe (T_3 - Tm) pour différentes géométries internes de l'autoclave. Ces résultats sont aussi liés à la géométrie du four.

.../...

Nous avons vu que la vitesse de croissance est proportionnelle au gradient de température entre les 2 zones et elle variera donc en fonction inverse des données ci-dessus, mais pour un gradient vrai donné la vitesse de croissance ne varie pas avec l'ouverture de l'écran. Ce résultat a d'ailleurs déjà été signalé (18).

Il semble toutefois plus favorable de choisir une ouverture d'écran relativement faible (de 3 à 5 %) car il est d'une part plus facile d'obtenir le gradient interne désiré, et d'autre part, la diminution du coefficient de passage localise mieux le gradient de température aux alentours de l'écran et chacune des deux zones devient plus isotherme. On améliore ainsi la régularité de la vitesse de croissance dans la zone haute.

III.d.2.f. Nature et orientation des germes

Contrairement à ce que nous avions pensé à la suite de nos premières expériences, il ne semble pas exister une valeur critique de la surface des germes à utiliser en fonction des dimensions de l'autoclave pour obtenir des cristaux debonne qualité optique et radioélectrique.

Nous avons utilisé des germes naturels ou synthétiques de provenances diverses, Si à qualité égale la nature des germes n'entraîne pas de différence sur les vitesses de croissance, il faut noter des variations importantes suivant leur orientation.

Pour des conditions identiques données dans une solution d'hydroxyde de sodium, les vitesses de croissance, pour différents plans cristallographiques, se classent de la manière suivante :

plan de base >> rhomboèdre mineur

(0001) $(01\bar{1}1)$

> rhomboèdre majeur > prismatique

$(10\bar{1}1)$ $(10\bar{1}0)$

la vitesse de croissance de cette dernière face étant pratiquement nulle. Les résultats donnés ici sont en accord avec la loi de BRAVAIS-DONNAY-HARKER.

Pour les conditions suivantes :

R = 82 %, T_c = 350°C, ΔT = 25°C, solution : NaOH 1 mole par litre et en prenant pour unité la vitesse de croissance suivant l'axe optique ($V_{(00.1)}$), on obtient :

$\frac{V_{(00.1)}}{V_{(00.1)}}$	$\frac{V_{(11.0)}}{V_{(00.1)}}$	$\frac{V_{(\bar{1}1.0)}}{V_{(00.1)}}$	$\frac{V_{(10.0)}}{V_{(00.1)}}$
1	0,7	0,3	≈ 0

Ces rapports dépendent des températures de croissance et des solutions utilisées.

III.d.3. Variation de la vitesse de croissance en essayant de se place dans le cas d'un autoclave de production industrielle

Dans nos expériences, le rapport du volume occupé par les cristaux en croissance au volume de la zone de recristallisation reste faible (de l'ordre de quelques pour cent) tout au long de l'essai.

En conséquence la circulation du fluide nourricier s'effectue toujours bien au niveau des faces des germes et la vitesse de croissance est limitée par les mécanismes à l'interface cristal-solution. Pour la production industrielle on

.../...

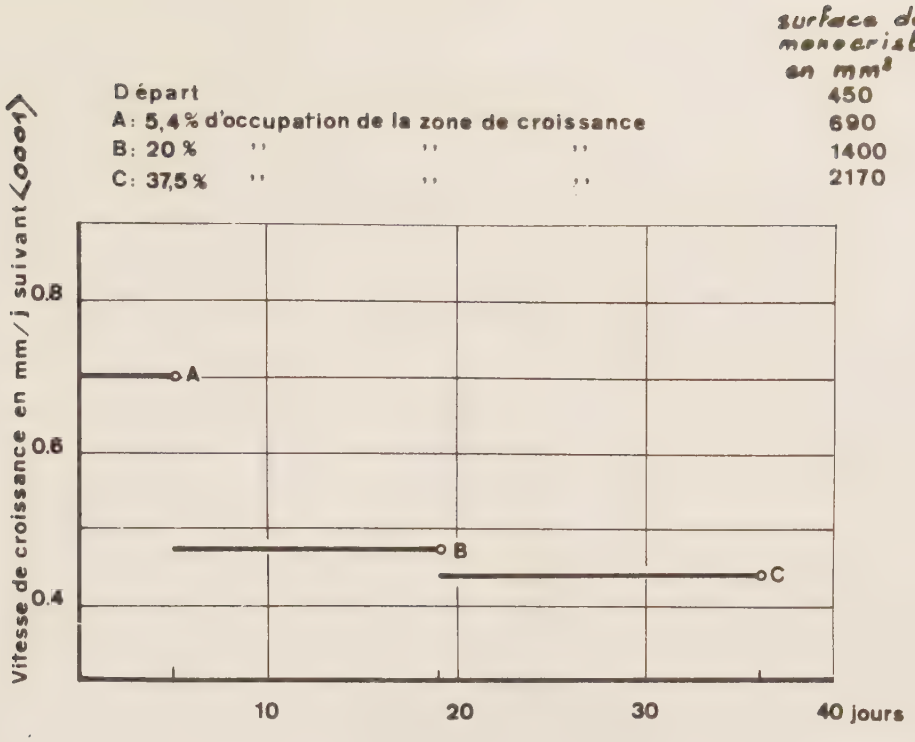


FIGURE 34 : Variation de la vitesse de croissance suivant <0001> en fonction du temps. R = 80 % ; NaOH 1 M/1 Trec 340°C ΔT = 19°C écran = 5 %

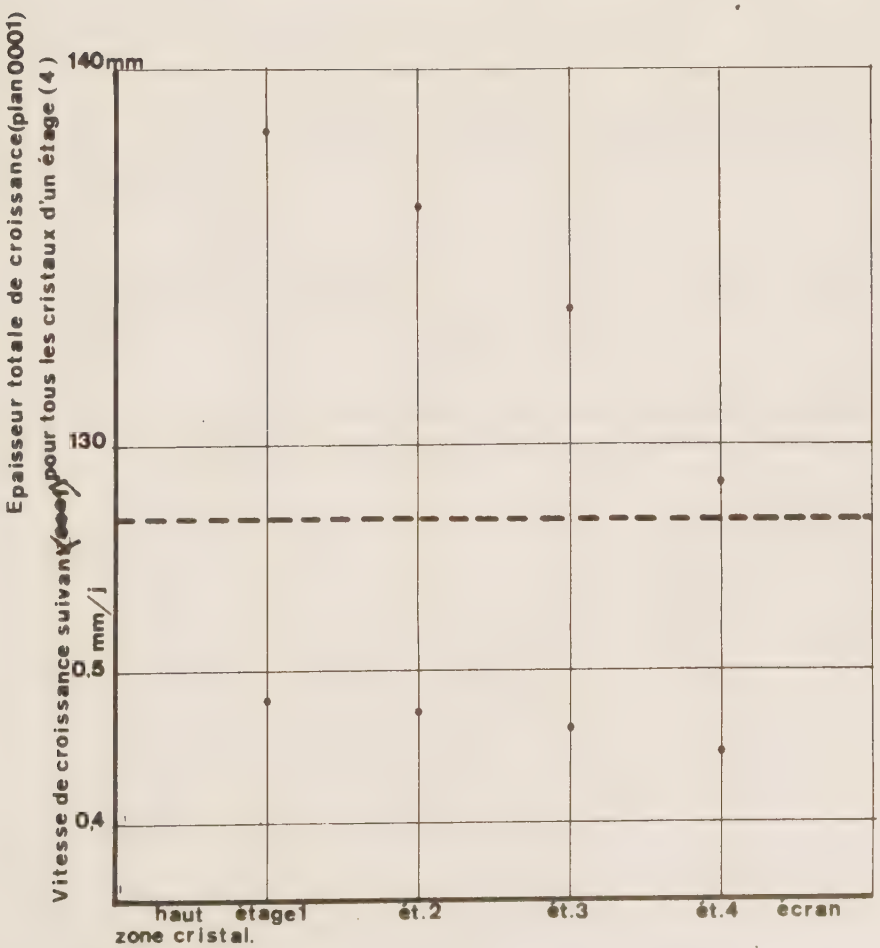


FIGURE 35 : Variation de la vitesse de croissance suivant <0001> en fonction de la position des cristaux R = 80 % NaOH 1 M/1 Trec 340°C ΔT = 19°C écran = 5 %

utilise, à cause des faibles vitesses de croissance données par la méthode hydrothermale en regard d'autres méthodes, des autoclaves de grande capacité (de 150 à 300 litres) dont on cherche à avoir, à la fin de l'essai, la zone de recristallisation occupée par un maximum de cristaux. Pour un autoclave de 150 litres par exemple, il sera possible en un cycle de production d'obtenir près de 80 kilogrammes de quartz sous forme d'environ 250 monocristaux. Ils occupent environ 40 % de la zone de recristallisation en fin de manipulation.

Pour un tel autoclave la vitesse de croissance varie d'une part en fonction du temps, les plus fortes variations étant constatées en début de manipulation, d'autre part en fonction de la position du cristal dans la zone de croissance (21).

Une expérience a été réalisée en mettant le maximum de germes compatible avec la géométrie de notre autoclave. Ces germes avaient des dimensions initiales permettant d'obtenir des monocristaux de la taille réclamée pour les applications radioélectriques. Les conditions de croissance étaient les suivantes :

R = 80 % en NaOH [illegible] M/l

température de recristallisation = 340°C

ΔT = 19°C

ouverture de l'écran $\simeq$ 5 %

.../...

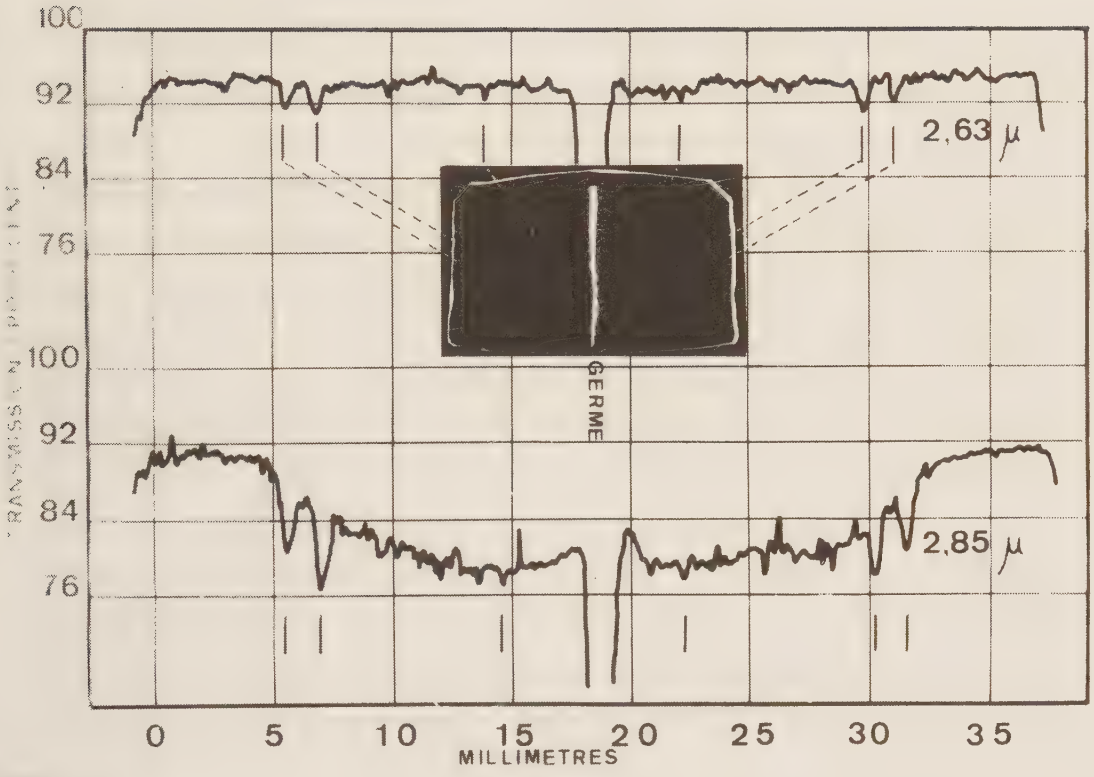


FIGURE 36 : Variations de la transmission obtenue par déplacement de l'échantillon dans le faisceau I.R.

Les figures 34 et 35 reproduisent les résultats que nous avons obtenus, et l'on peut noter que la vitesse de croissance diminue rapidement au début de l'essai, pour atteindre une valeur qui ne décroît ensuite que lentement. Au début de la manipulation, la solution circule bien à l'intérieur de l'autoclave, mais dès que la surface de croissance augmente ainsi que le volume des cristaux, la désaturation rapide de la solution ainsi que les difficultés de circulation de cette dernière font chuter la vitesse de croissance.

Les expériences effectuées aux U.S.A. à la WESTERN ELECTRIC COMPANY (21), dont nous nous sommes inspirés, ont mis en évidence ces variations de la vitesse de croissance, et, comme nous le verrons par la suite, cette dernière a une très grande influence sur la qualité du cristal obtenu : ces chercheurs ont été conduits à modifier au cours d'une même manipulation certains paramètres (température de recristallisation et gradient) pour maintenir constante la vitesse de croissance. Ceci permet d'avoir des cristaux de qualité radioélectrique homogène.

Dans un chapitre suivant, nous exposerons la méthode qui permet de déterminer la qualité radioélectrique du quartz par une mesure de la transmission infra-rouge à deux longueurs d'ondes déterminées. Cependant, la figure 36 permet de voir pour un cristal pris dans l'essai QL 24 que la diminution de la vitesse de croissance conduit à une amélioration de la qualité, puisque le coefficient de transmission augmente lorsque l'on s'éloigne du germe. On note, en outre, sur les courbes de transmission I.R., les frontières correspondant aux différents stades de la croissance.

La figure 35 permet de voir la variation de la vitesse de croissance en fonction de la position des cristaux dans l'autoclave. La plus grande vitesse obtenue est celle des cristaux situés à la partie la plus haute de l'autoclave. Ceci s'explique en considérant que toute la zone de croissance n'est pas parfaitement isotherme et que le gradient de température est plus important pour les cristaux situés au sommet de la zone de croissance que pour ceux situés près de l'écran.

IV - ETUDES DE CARACTERISATION

Les quartz de synthèse sont surtout utilisés pour la radioélectricité. Les études de caractérisation que nous avons effectuées ont donc porté sur des critères de qualité liés à cette application. Dans ce but, nous avons fait réaliser des résonateurs (surtout coupe AT/5 MHz/partiel 5), qui permettent de déterminer une valeur approchée du coefficient de surtension intrinsèque Q [59]. Ce coefficient est lié aux pertes par frottements internes dans le matériau en vibration et sa chute est fonction des défauts du réseau cristallin. Mais ce procédé de vérification de la qualité électronique d'un quartz est très long et très onéreux, alors que notre objectif est la mise au point d'un procédé industriel, ce qui requiert une méthode de contrôle de la qualité qui soit la plus pratique possible. Nous avons donc cherché à utiliser des méthodes assez simples utilisant des voies indirectes. Il s'agit principalement d'une méthode déjà connue, permettant de connaître le coefficient de surtension d'un quartz à partir d'une mesure de la transmission infrarouge pour certaines longueurs d'ondes [56] [57] [58], ainsi que d'une méthode qui semble donner des résultats positifs et qui utilise les variations de la température de transformation $\alpha \overset{\leftarrow}{\rightarrow} \beta$ du quartz mesurée par analyse thermique différentielle (A.T.D.).

Il est, en outre, nécessaire pour la mise au point d'un procédé de croissance industriel d'avoir la meilleure connaissance possible des caractéristiques des échantillons obtenus en fonction des conditions de croissance. Ceci nous a conduits à effectuer, en plus des études précédentes, des observations optiques et radiocristallographiques ainsi que des mesures de taux d'impuretés.

.../...

IV.a. Essais radioélectriques

Ces mesures représentent un travail important et ne peuvent être aussi nombreuses que nous le souhaiterions. Nous avons cependant pu faire réaliser un certain nombre de résonateurs que nous avons surtout testés du point de vue de leurs caractéristiques instantanées, car nous avons pris, dans un premier stade, le coefficient de surtension Q comme critère de la qualité de notre quartz.

Les résonateurs fabriqués sont les suivants :

- Coupe X + 5 à 100 et 120 kHz (*)

Du point de vue des caractéristiques instantanées, les performances sont les mêmes qu'avec le quartz naturel. Des résonateurs de ce type sont utilisés pour certains filtres téléphoniques.

- Coupe AT à 15 MHz (**)

Ils ont été fabriqués à partir de monocristaux dont les germes étaient des coupes AT, et dont la taille ne permettait pas de fabriquer des résonateurs à 5 MHz. La résistance série et le coefficient de surtension sont respectivement de l'ordre de R = 9 Ω et Q = 80 000. La figure 37 donne les courbes fréquence-température pour deux quartz de ce type. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec la même technique de fabrication de résonateurs en partant de quartz naturel.

- Coupe AT à 5 MHz (**)

Pour un résonateur, coupe AT, en partiel 5, il a été montré que les pertes acoustiques étaient les principales responsables de la chute du coefficient de surtension [59], et qu'il permet d'obtenir une valeur très approchée du coefficient de surtension intrinsèque du matériau.

.../...

(*) Réalisés par la Société Anonyme des Télécommunications
(**) Réalisés et testés par le Département DEF au CNET

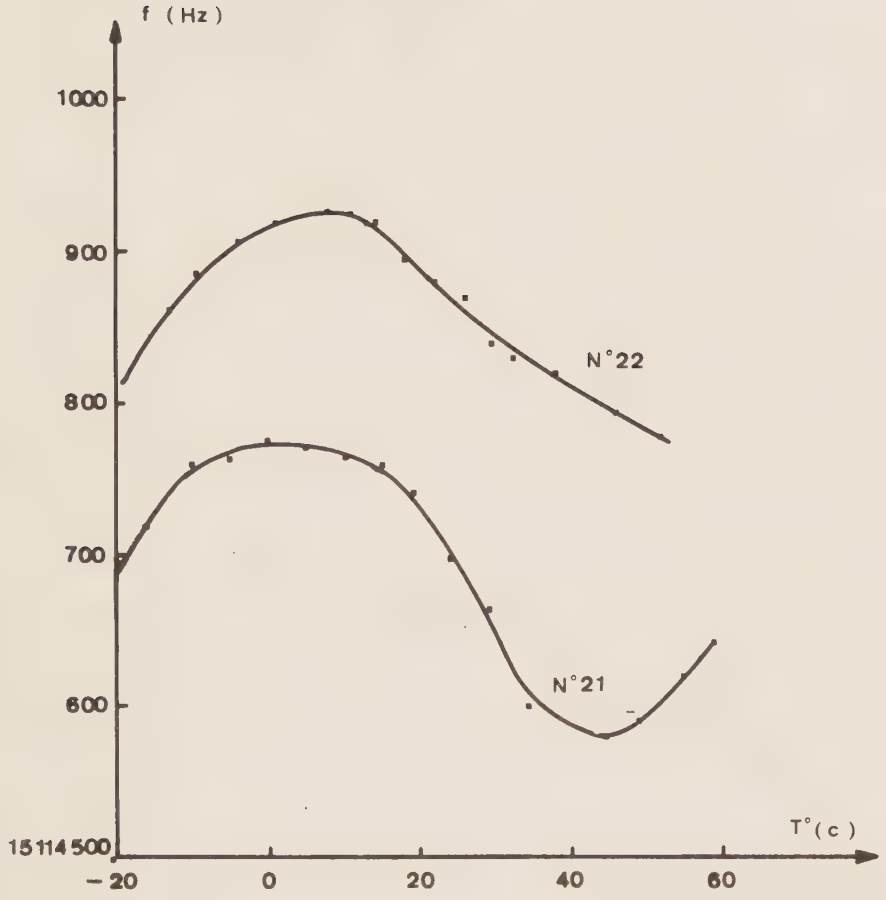


FIGURE 37 : Courbes fréquences température de 2 quartz 15 MHz coupe AT 35°16'

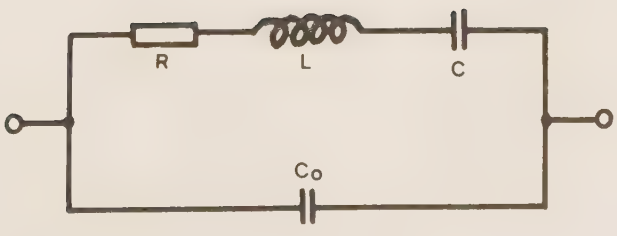


FIGURE 38 : Schéma équivalent d'un quartz

A partir de résonateurs de ce type, le calcul du coefficient de surtension peut se faire par différentes méthodes. Nous en citerons 3. Un schéma équivalent simplifié d'un quartz est donné par la figure 38. C'est un circuit résonnant série.

a) La méthode du décrément logarithmique qui fait intervenir la décroissance exponentielle de l'amplitude de la vibration pour un résonateur oscillant librement. Dans ce cas $Q = N\pi$, où N est le nombre de cycles nécessaires à l'amplitude pour passer de sa valeur initiale A à la valeur A/e, e étant la base des logarithmes népériens.

b) La méthode de la transmission qui fait intervenir la mesure de la résistance équivalente du résonateur à la fréquence de résonance. Dans ce cas, $Q = L\ 2\pi f/R$ où L et R sont respectivement l'inductance et la résistance équivalente du résonateur, et f la fréquence.

c) La technique de la bande de réponse en résonance qui nécessite l'enregistrement de la courbe de réponse de la résistance en fonction de la fréquence. On détermine de part et d'autre de la résistance minimale les résistances à 3 db au-dessus de ce minimum. Q est alors donné directement par l'expression : $Q = f_{résonance}/\Delta f_{3\ db}$.

Caractéristiques des résonateurs coupe AT 5 MHz fabriqués :

Coupe	:	AT 35° 22'
Fréquence	:	5 MHz
Partiel	:	5
Epaisseur	:	1,69 mm
Diamètre	:	15 mm
Forme	:	circulaire, plan convexe (rayon 150 mm)
Excitation	:	champ composé

.../...

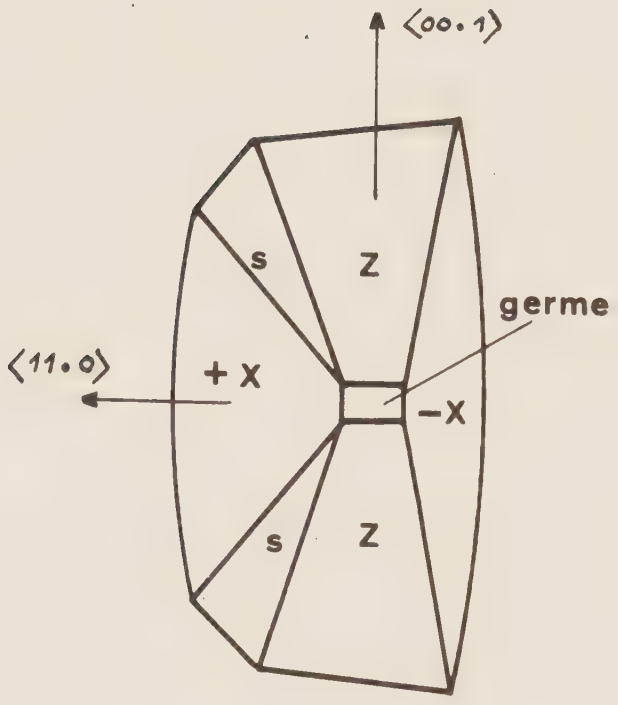


FIGURE 39 : Schéma indiquant les différentes zones de croissance du quartz de synthèse pour une orientation (0001) du germe

La croissance des cristaux de synthèse dans lesquels ont été taillés les résonateurs s'est effectuée sur des germes taillés perpendiculairement à l'axe optique, l'axe Y et l'axe X étant situés respectivement dans la plupart des cas suivant la grande et la moyenne dimension de la plaque germe (Z étant situé le long de la plus petite). On a, de plus, pris soin, dans la mesure du possible, de tailler ces résonateurs dans les zones de croissance Z (figure 39) qui sont celles présentant le moins de défauts. Pour chaque monocristal, une dizaine de résonateurs environ ont été fabriqués. Ceci nous a permis de prendre comme coefficient de surtension la moyenne des valeurs obtenues et d'éviter ainsi des erreurs aléatoires. Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour une série de 11 résonateurs taillés dans un même monocristal.

Numéro de référence du résonateur	Fréquence en KHz	Valeur R en Ω	Coefficient de surtension Q
QL 17-5 1	5000, 034	130	$1,8 \times 10^6$
" 2	5000, 043	120	$1,95 \times 10^6$
" 3	5000, 035	130	$1,8 \times 10^6$
" 4	5000, 052	95	$1,9 \times 10^6$
" 5	5000, 049	100	$1,7 \times 10^6$
" 6	5000, 050	130	$1,8 \times 10^6$
" 7	5000, 037	100	$1,7 \times 10^6$
" 8	5000, 042	98	$1,7 \times 10^6$
" 9	5000, 047	98	$1,7 \times 10^6$
" 10	5000, 032	120	$1,750 \times 10^6$
" 11	5000, 035	140	$1,7 \times 10^6$

La figure 40 donne les coefficients de surtension, mesurés à partir de résonateurs, de différents échantillons en fonction de leur vitesse de croissance ; les autres paramètres de croissance, exceptée la différence de température entre les deux zones, étaient fixés :

T recristallisation	:	350°C
remplissage	:	80 %
solution	:	NaOH 1 M/l

Le ralentissement de la vitesse de croissance améliore considérablement le coefficient de surtension ; ce résultat a, d'ailleurs, été signalé (60), et sa compréhension est aisée. Ainsi que pour la plupart des procédés de croissance cristalline, les défauts sont moins nombreux lorsque le cristal pousse lentement, ce qui améliore donc sa qualité.

IV.b. Evaluation rapide du coefficient de surtension à partir de la transmission infra-rouge

Les causes des pertes élastiques dans le quartz ont pu être reliées aux variations d'une grandeur physique facilement mesurable. Les travaux de DODD, FRASER, RUDD, HOUGHTON, CAROLL, SAWYER (46, 48, 56, 57, 58) ont conduit à la mise au point d'une méthode permettant de déterminer le coefficient Q à partir de mesures de coefficient de transmission pour certaines longueurs d'ondes de l'infra-rouge.

IV.b.1. Relations existant entre les bandes d'absorption situées entre 3 000 et 3 900 cm^{-1} et les pertes élastiques dans le quartz α

Les spectres d'absorption relevés à 77°K et entre 3 000 et 3 900 cm^{-1} pour différents échantillons de quartz, naturels ou synthétiques, (figures 41 et 42), montrent qu'il existe entre ces deux fréquences une large

.../...

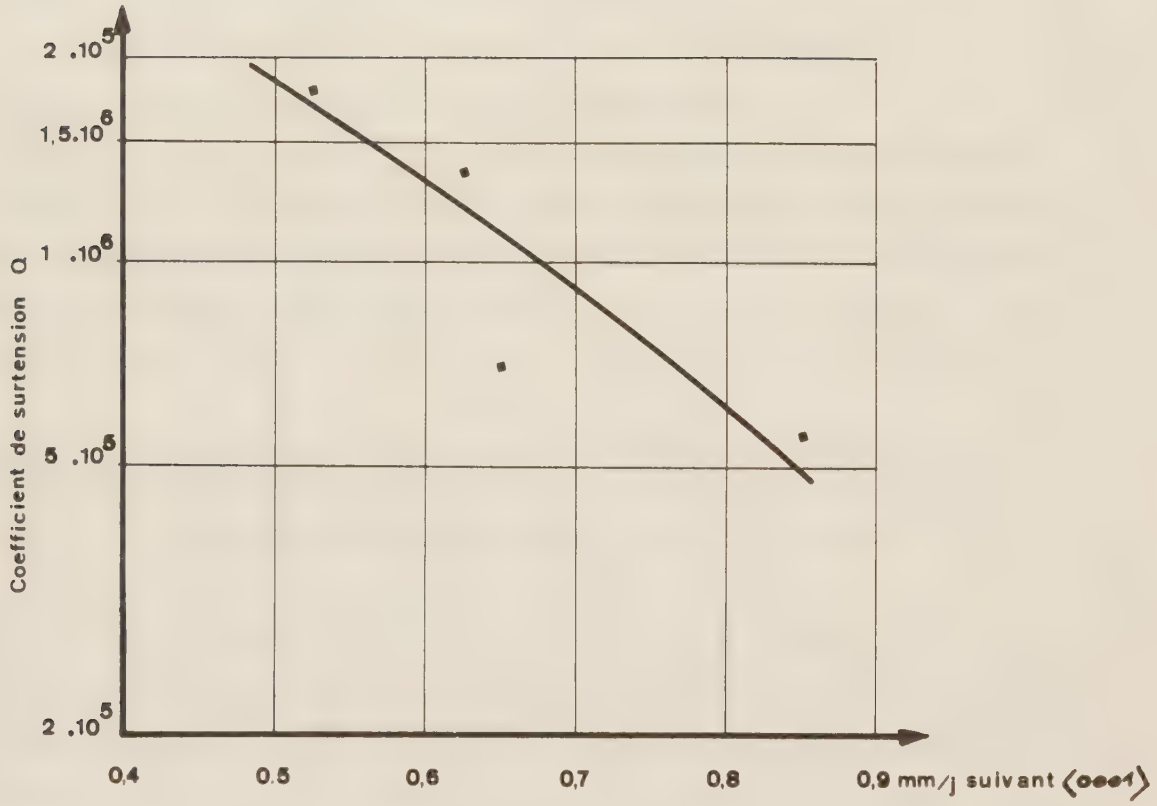


FIGURE 40 : Coefficient de surtension mesuré sur résonateurs en fonction de la vitesse de croissance suivant <0001>

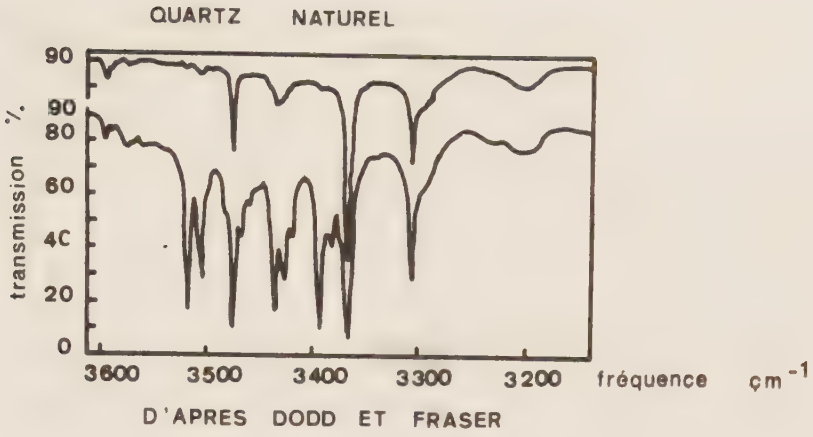


FIGURE 41 : Pourcentage de transmission de 3100 à 3600 cm^{-1}

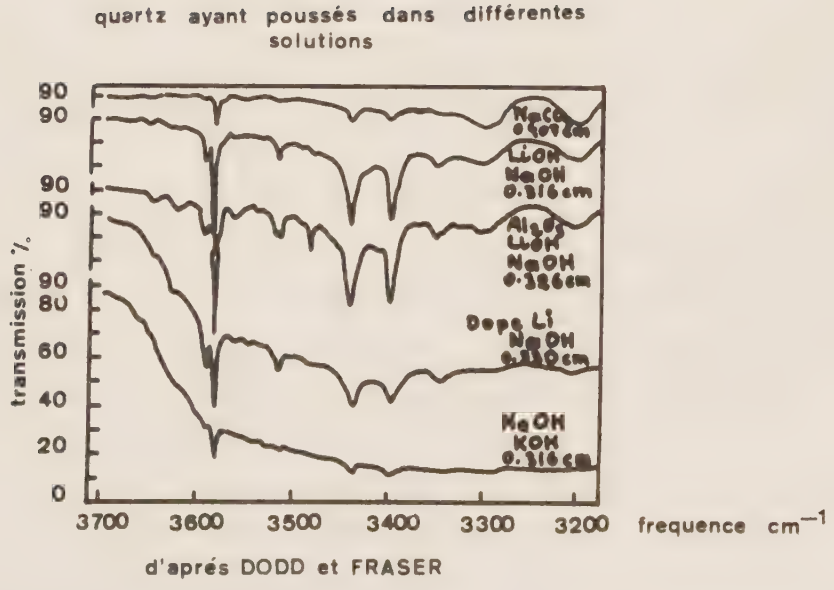


FIGURE 42 : Pourcentage de transmission de 3200 à 3700 cm^{-1}

bande d'absorption dont le maximum se situe aux environs de 3 500 cm^{-1}. Il se superpose à celle-ci différents pics d'absorption dont la place et l'amplitude peuvent varier d'un échantillon à l'autre. Ils peuvent de plus être affectés par certains traitements tels que l'électrolyse dans le vide ou dans l'air, le recuit, ou encore l'exposition à un rayonnement X ou γ [46].

Ces pics d'absorption ne sont pas, comme on l'avait pensé lors des premières interprètations de ces spectres, des harmoniques ou des bandes de vibration fondamentales du réseau Si-O. Ils sont en relation avec les défauts. KATS [45] a proposé des modèles de structures imparfaites pour expliquer ces spectres, et conclut à la suite de ses travaux que les modèles ne sont pas les mêmes pour le quartz naturel et le quartz de synthèse. Ses travaux, ainsi que ceux de BRUNNER et al., DODD et FRASER [63, 46], ont permis d'établir que ces pics étaient liés aux groupements OH, ces derniers étant associés à différents types de défauts.

Le tableau suivant donne les différentes impuretés qui peuvent être liées aux OH dans le réseau du quartz, ainsi que la fréquence du pic d'absorption correspondante.

La figure 43 montre la variation de Q^{-1} mesurée sur des résonateurs (coupe AT, 5 MHz) en fonction de la température. L'un des résonateurs provient d'un cristal naturel, l'autre d'un cristal de synthèse, dans une zone Z de croissance rapide. Le matériau de synthèse présente, aux environs de 100°C, un pic de pertes élastiques qui n'existe pas pour le matériau naturel. En 1965, DODD et FRASER [46] ont montré que ce pic était dû aux groupements OH liés à différentes impuretés présentes dans le réseau cristallin du quartz. A la suite de ces travaux, FRASER, RUDD et al. [56] [57] ont mis au point un procédé de mesure pour le

.../...

BANDES D'ABSORPTION DU QUARTZ α ENTRE 3000 et 3900 cm^{-1}

QUARTZ NATUREL (d'après KATS [45])

$\nu(cm^{-1})$	ions associés	Autres
3204		harmonique ou bande de combinaison des vibrations Si - O
3222	H^+	
3240	H^+	
3300		harmonique ou bande de combinaison des vibrations Si - O
3305	H^+	
3311	H^+	
3371	H^+	
3380	H^+	
3382	Na^+	
3396	Li^+	
3400	Na^+, H^+	harmonique ou bande de combinaison des vibrations Si - O
3414	K^+	
3422	H^+	
3435	H^+	
3440	Li^+	
3453	Na^+	
3460	K^+	
3462	H^+	
3470	H^+	
3478	Li^+	
3485	H^+	
3510	Li^+	
3513	Na^+	
3520	Li^+	
3534	Na^+	
3538	K^+	
3550	K^+	
3556	Na^+	
3567	K^+	
3578	K^+	
3585	K^+, H^+	
3610	K^+	

QUARTZ DE SYNTHESE (d'après KATS [45])

$\nu(cm^{-1})$	
3311 } 3370	Trouvées dans le spectre du quartz. Trouvées dans les cristaux ayant poussé à haute pression, à moins que des ions F^- ne soient présents pour empêcher l'incorporation des ions Al^{3+}
3355	OH associés avec K^+ ou Li^+
3365	Toujours trouvée dans les cristaux contenant Na^+
3400	Indépendante des impuretés alcalines
3440	" " "
3585	" " "

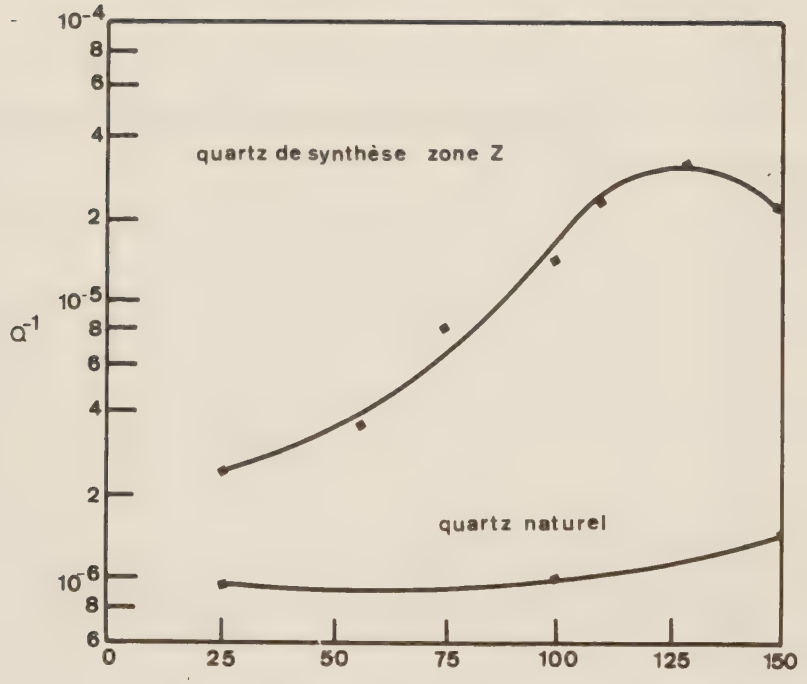


FIGURE 43 : Q^{-1} en fonction de la température pour 2 quartz mesuré à 5 MHz d'après BALLMAN et RUDD

quartz synthétisé dans des solutions d'hydroxyde de sodium et SAWYER (58) pour celui obtenu dans des solutions de carbonate de sodium. On peut ainsi connaître le coefficient de extension à partir du pourcentage de transmission pour 3 500 cm^{-1} et 3 800 cm^{-1} à la température ambiante. Ces mesures de transmission servent à déterminer le coefficient d'extinction α défini comme la différence entre les absorptions d'un échantillon de quartz à ces deux fréquences par centimètre d'épaisseur de substance traversée. Les pertes par diffusion et par réflexion sont considérées comme sensiblement les mêmes :

$$\alpha = \frac{A}{d} = \frac{A_{3\,500} - A_{3\,800}}{d_{cm}}$$

avec $$A = \log_{10} \frac{I_o}{I}$$

I_o : intensité du rayonnement incident,

I : intensité du rayonnement transmis,

d : épaisseur de l'échantillon en centimètres.

La fréquence de 3 500 cm^{-1} qui est située à peu près au centre de la large bande d'absorption (3 000 - 3 900 cm^{-1}) ne correspond pas à un pic d'absorption particulier, mais présente un coefficient de transmission fonction de la somme des groupements OH existant dans le réseau. On peut utiliser d'autres fréquences, mais nos propres expériences, effectuées sur différents spectrophotomètres, nous ont montré que lorsque l'on mesurait α sur un pic d'absorption, les résultats variaient en fonction des conditions opératoires. Il est donc plus simple de travailler à 3 500 cm^{-1} où il n'y a pas de pic d'absorption. Le choix de cette fréquence comme donnant les meilleurs résultats a été signalé également par RUDD et al. (56).

La mesure de α permet aussi d'avoir une valeur approximative de la concentration en groupements OH. En effet : le pourcentage en poids des H^+ liés aux OH = 0,01 α.

IV.b.2. Détermination de la relation entre le coefficient de surtension et la transmission [53]

Cette détermination a été faite par RUDD et al. [56] en ce qui concerne les monocristaux de quartz obtenus dans des solutions d'hydroxyde de sodium, et par SAWYER [58] pour ceux obtenus dans des solutions de carbonate de sodium.

Ils ont mesuré le coefficient d'extinction α pour différentes épaisseurs du même échantillon en polissant celui-ci après chaque mesure pour en diminuer l'épaisseur. Le coefficient de surtension Q est mesuré en fabriquant des résonateurs 5 MHz avec les mêmes monocristaux dont les courbes de transmission sont très différentes.

Ces mesures permettent d'établir des courbes d'étalonnage expérimentales dont on a cherché les expressions mathématiques. Pour mieux approcher la réalité, il est nécessaire de traiter en deux sections séparées [56] la courbe Q = f(α) obtenue pour le procédé utilisant l'hydroxyde de sodium (figure 44 en pointillés).

Pour $Q > 10^6$

$$Q = 8{,}08 \times 10^5 \ (\log_e 1/2{,}89\ \alpha)$$

Pour $Q < 10^6$

$$Q = 1{,}37 \times 10^5 \ (1/\alpha^{0{,}863})$$

.../...

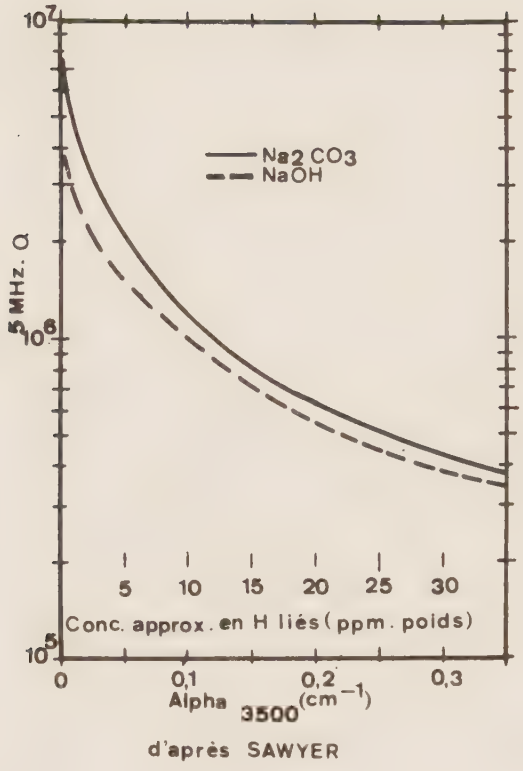


FIGURE 44 : Q en fonction de α pour des solutions de NaOH et Na_2CO_3

Pour les cristaux synthétisés dans des solutions de Na_2CO_3, l'expression mathématique de la courbe est la suivante [58] (Figure 44 en trait plein) :

$$10^6/Q = 0,114(\pm 0,02) + 7,47(\pm 0,3)\alpha - 0,45(\pm 0,15)\alpha^2$$

Il a, de plus, été vérifié que l'orientation de la lame sur laquelle étaient effectuées les mesures infrarouge ne modifiait pas la valeur trouvée pour le coefficient de surtension, à condition que cette lame soit toujours taillée dans la même zone de croissance.

Il semble, d'après ces résultats, que pour une même concentration en OH, un quartz provenant d'une solution de Na_2CO_3 ait un meilleur coefficient de surtension qu'un quartz provenant d'une solution de NaOH, et, d'autre part, d'après SAWYER, la limite théorique pouvant être atteinte par le coefficient de surtension serait différente dans l'un et l'autre cas ($3,5\ 10^6$ pour NaOH et $8,8\ 10^6$ pour Na_2CO_3). Il convient toutefois de rester prudent quant à cette dernière conclusion, car les techniques actuelles ne permettent pas de fabriquer des résonateurs dont les coefficients de surtension dépassent de beaucoup 3×10^6. Il semble que ce soit surtout l'ensemble du montage lui-même qui intervient dans la limitation de Q.

IV.b.3. Mesures effectuées

IV.b.3.a. Mode opératoire

Les mesures ont été effectuées dans le vide sur un ensemble spectrophotométrique (*) fonctionnant comme un appareil double faisceau.

.../...

(*) Coderg

Les échantillons de quartz utilisés sont en général des lames polies contenant l'axe optique et l'axe Y, et par conséquent perpendiculaires à l'axe Y (plans $(10\bar{1}0)$). L'épaisseur qui nous est apparue à l'usage comme la meilleure pour les mesures est de 4 millimètres. Il n'est pas absolument nécessaire que les échantillons soient polis, et ils peuvent être utilisés bruts de sciage à condition de les rendre transparents à la lumière en recouvrant les faces avec une huile ayant le même indice de réfraction que le quartz et n'absorbant pas l'infra-rouge dans le domaine spectral étudié (56). L'échantillon est placé sur son support dans le faisceau infra-rouge, bien perpendiculaire à ce dernier pour éviter les pertes de lumière par réflexion, et bien définir l'épaisseur qui a une grande importance dans la détermination de α. La courbe de transmission de l'échantillon pour la zone de croissance Z est enregistrée entre 2,5 et 3 μ (3 800 cm^{-1} correspond à 2,63 μ et 3 500 cm^{-1} correspond à 2,85 μ).

Le coefficient α est déterminé de la manière suivante :

Soit I_o l'intensité de la lumière incidente, I_1 l'intensité de la lumière transmise à 3 800 cm^{-1}, I_2 à 3 500 cm^{-1}, α_1 et α_2 les coefficients d'extinction pour ces deux longueurs d'onde.

$$I_1 = I_o \, 10^{-\alpha_1 d}$$

$$I_2 = I_o \, 10^{-\alpha_2 d}$$

$$I_1/I_2 = 10^{-(\alpha_1-\alpha_2)d} = 10^{(\alpha_2-\alpha_1)d} = 10^{\alpha d}$$

$$\alpha d = \log_{10}\left(1 + \frac{I_1 - I_2}{I_2}\right)$$

$$\alpha d = \log_{10} I_1/I_2$$

.../...

IV.b.3.b. Résultats

La figure 45 donne l'allure de la courbe $Q = f(\alpha)$ que nous avons obtenue pour différents échantillons de quartz. Toutefois, à l'heure actuelle, les mesures effectuées sur résonateurs ne sont pas assez nombreuses pour que nous puissions déterminer une courbe d'étalonnage avec suffisamment de précision ni lui trouver une expression mathématique. Pour cette raison, il convient de faire remarquer que les résultats que nous avons donnés dans la suite de cet exposé ont été calculés à partir de la courbe d'étalonnage donnée par RUDD, les croissances ayant été effectuées dans les deux cas dans des solutions de NaOH.

Toutefois, si les chiffres fournis ne sont pas parfaitement exacts en valeur absolue, ils permettent de faire des études comparatives avec une bonne précision, et pour les quelques points que nous avons pu vérifier, les valeurs obtenues sont relativement proches.

IV.c. Utilisation de la spectrométrie infra-rouge pour étudier les variations du coefficient de surtension en fonction des conditions de croissance

Cette méthode rapide nous a permis d'étudier la variation de la qualité radioélectrique du quartz lorsque l'on change certaines conditions de croissance en maintenant dans la mesure du possible les autres paramètres constants.

IV.c.1. Vitesse de croissance (figure 46)

On ne peut effectuer ce type de mesure que sur des échantillons présentant un aspect satisfaisant. Pour une température de recristallisation fixée, l'augmentation de la vitesse de croissance entraîne une diminution du coefficient de surtension. Il semble toutefois que si la

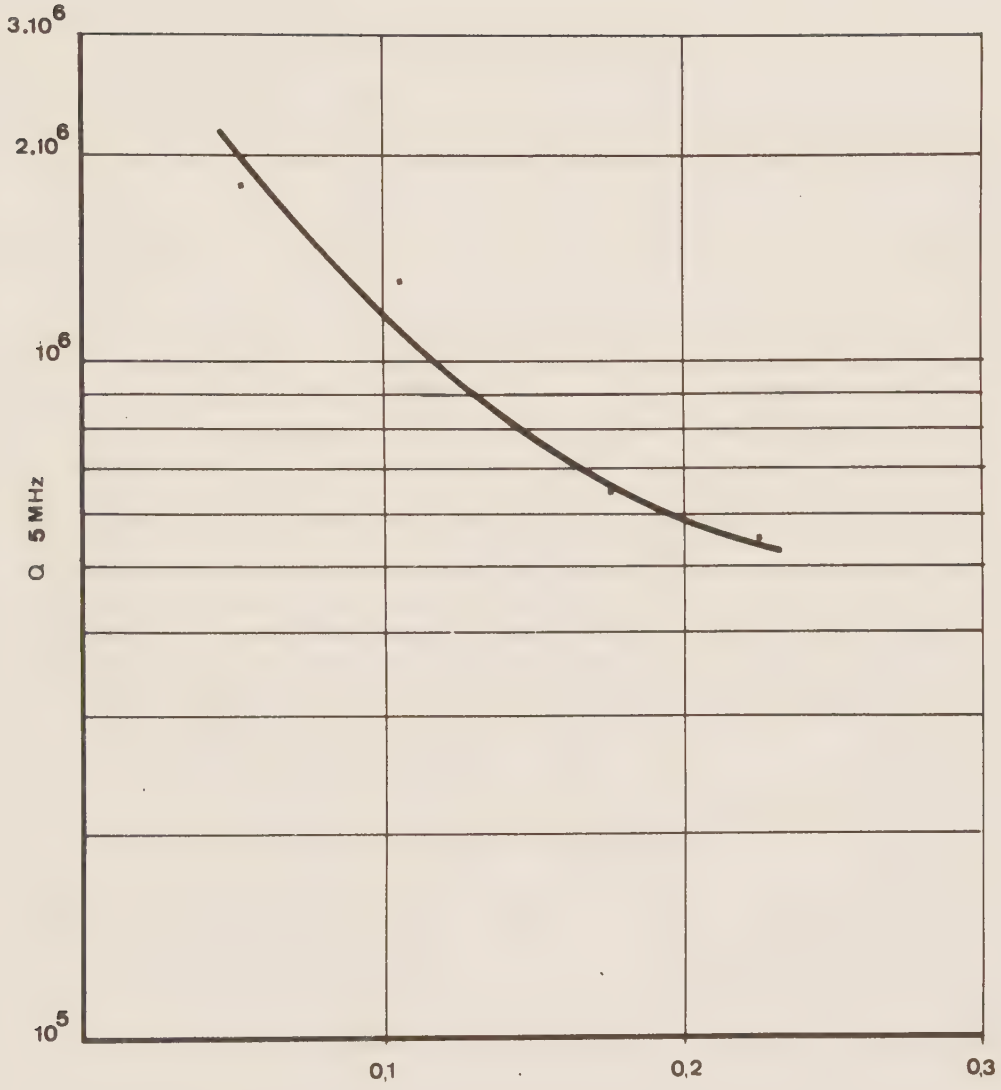


FIGURE 45 : Variation de Q en fonction du coefficient d'extinction mesuré à 3500 cm^{-1}

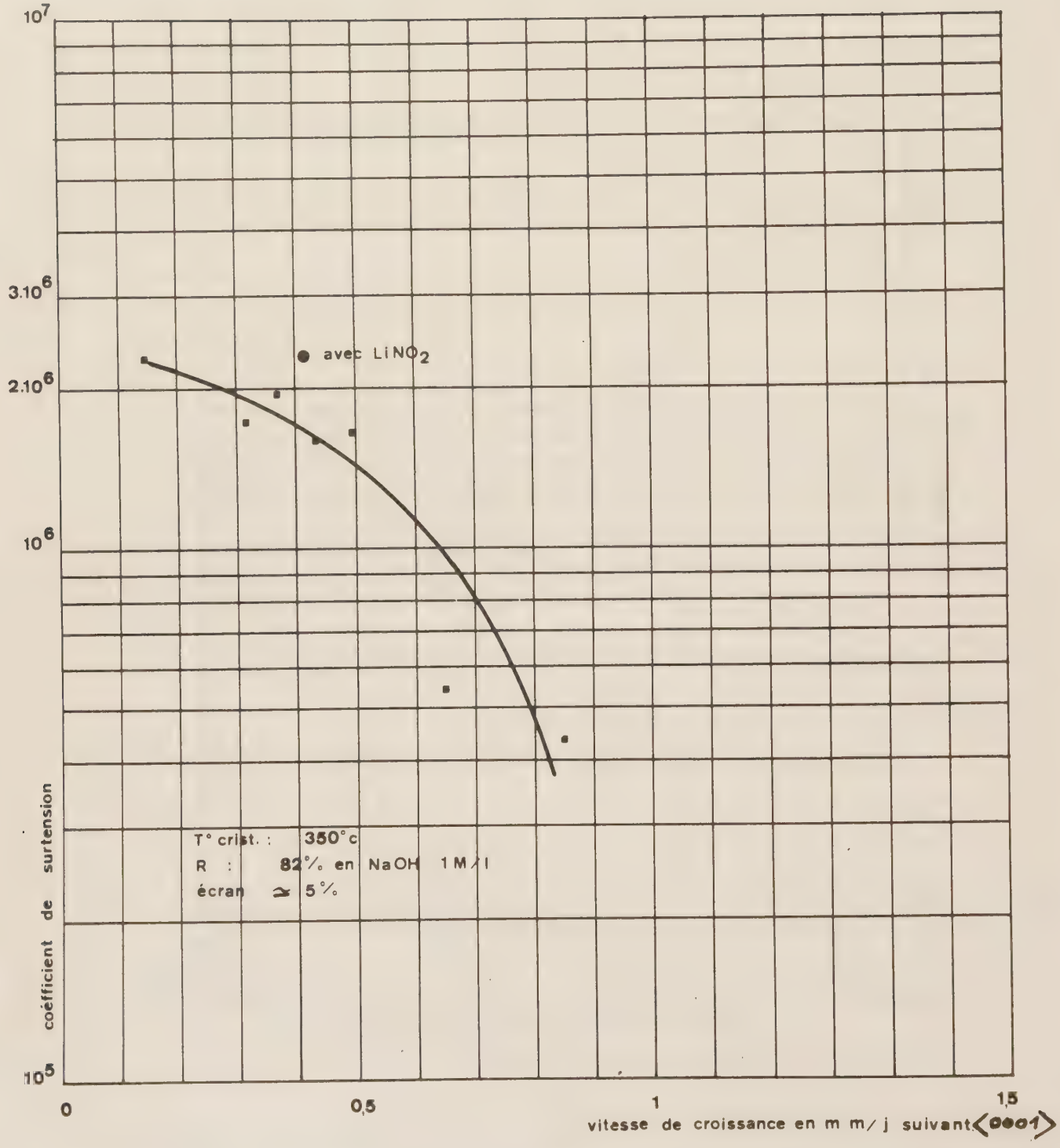


FIGURE 46 : Variation de Q en fonction de la vitesse de croissance suivant <0001>

vitesse de croissance tombe au-dessous d'une valeur frontière (environ 0,3 mm/j dans notre cas pour une face (0001)), il n'y ait plus alors qu'une très faible amélioration de la qualité. Par contre, l'adjonction de nitrite de lithium à la solution de croissance entraîne une amélioration notable de la qualité puisque pour une vitesse de croissance de 0,41 mm/j de la face (0001), les coefficients de surtension sont respectivement de $1,75 \times 10^6$ et de $2,3\ 10^6$ pour des quartz ayant poussé, le premier dans NaOH, et le second dans NaOH + $LiNO_2$.

IV.c.2. Température de recristallisation (figure 47)

L'augmentation de la température de recristallisation dans la gamme où nous avons fait nos essais améliore la valeur du coefficient de surtension. Les cristaux sur lesquels ces mesures ont été effectuées présentaient tous un aspect correct. Un essai, effectué dans les conditions suivantes (température de recristallisation 370°C, solution aqueuse NaOH 1 M/l, remplissage 77 %, gradient de température entre les deux zones 10°C, vitesse de croissance d'une face (0001) : 0,62 mm/j) a permis d'obtenir un cristal de bonne qualité radioélectrique ($Q = 2,2 \times 10^6$) avec une vitesse de croissance importante. Les cristaux obtenus présentaient toutefois des défauts au raccordement de différentes zones de croissance. Ce résultat est à rapprocher de celui signalé par LIAS et al. [55]. Nous pensons que ce phénomène peut être rattaché à la désorption des OH au niveau de la face en croissance qui est favorisé par la température. Cela peut être dû aussi à la nature des silicates en solution et à leur degré de polymérisation.

IV.c.3. Pression (figure 48)

Pour une température de recristallisation fixée, la diminution du coefficient de remplissage, et donc de la pression à laquelle a lieu la recristallisation, entraîne une amélioration du coefficient de surtension Q. Ce résultat

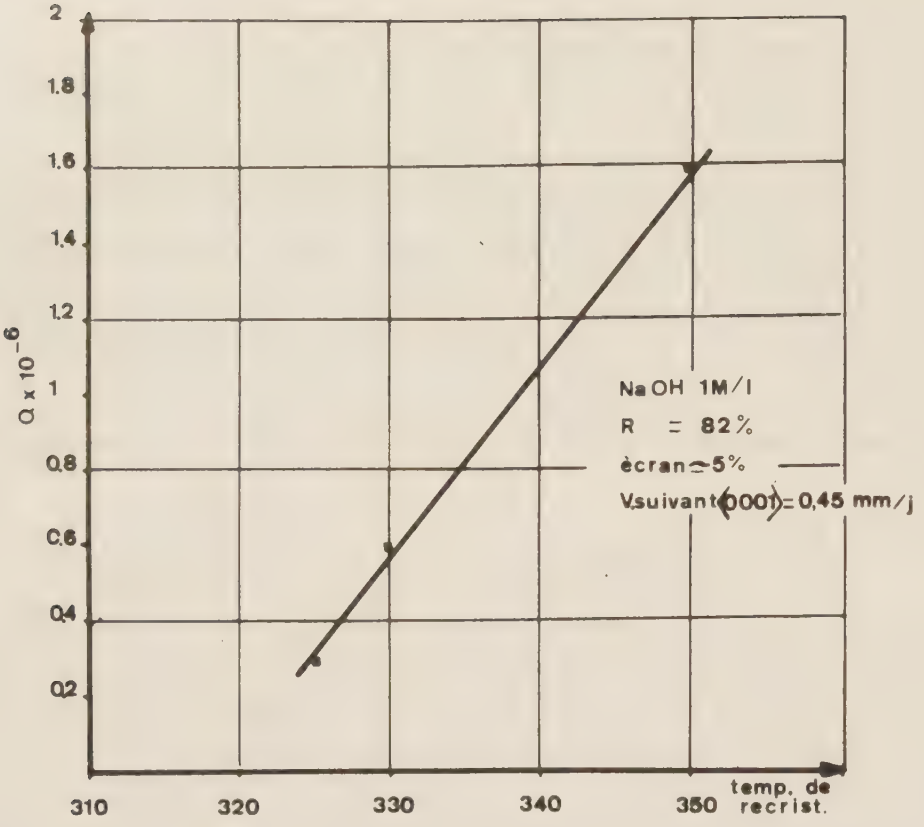


FIGURE 47 : Variation de Q avec la température de recristallisation

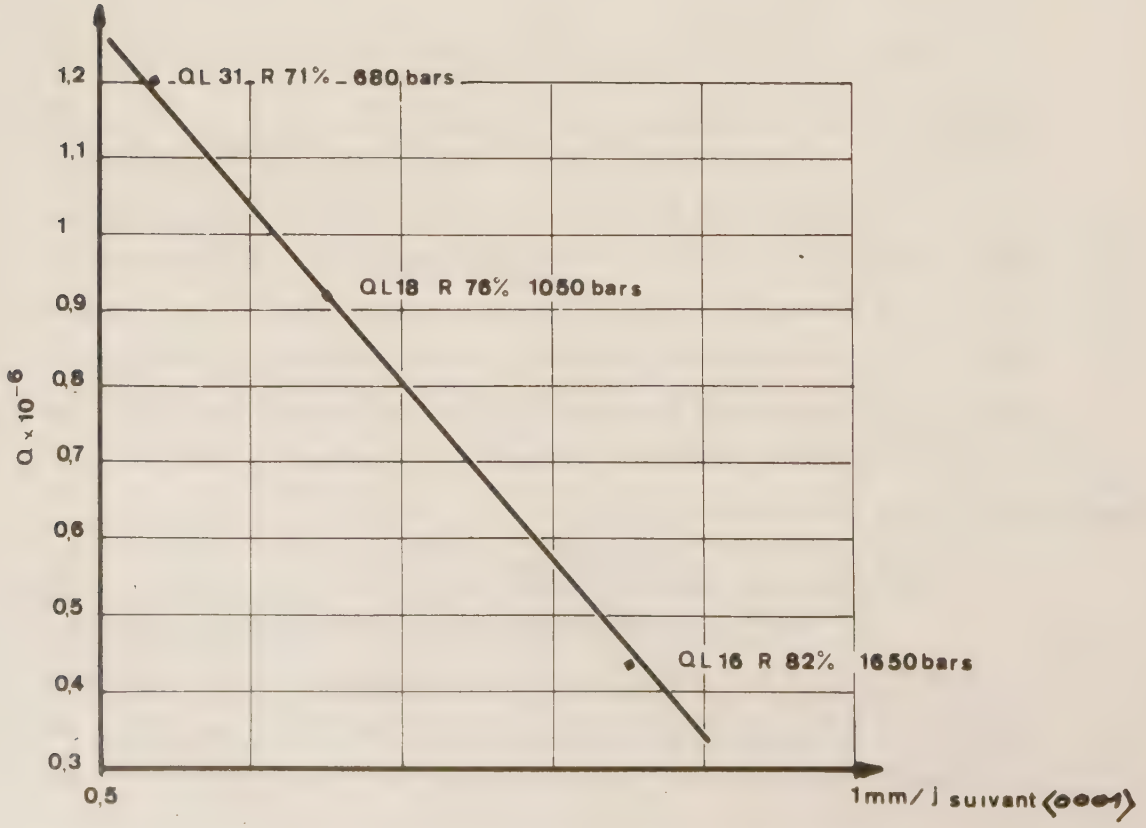


FIGURE 48 : Variation de Q avec la pression

est compréhensible, car la diminution du remplissage entraîne une diminution de la vitesse de croissance et, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe IV.c.1., une amélioration de la qualité. Il faut signaler que, dans l'essai effectué à 71 % de remplissage, les cristaux obtenus étaient de très mauvaise qualité du point de vue aspect (criques, inclusions, etc...).

IV.c.4. Concentration du solvant (figure 49)

Nous avons vu précédemment (§ III.d.2.d.) qu'une augmentation de la concentration du solvant diminuait le nombre de défauts dans les cristaux. Lorsque la concentration passe de 0,5 mole par litre à 0,75, il y a simultanément augmentation de la vitesse de croissance et amélioration du coefficient de surtension. Ce phénomène dénote un changement intervenant dans le processus de croissance lorsque la concentration du solvant augmente. La diminution du coefficient de surtension quand la concentration passe de 0,75 à 1,25 mole par litre s'explique par l'augmentation de la vitesse de croissance.

IV.d. Essai de corrélation entre la qualité d'un quartz synthétique et sa température de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ mesurée par analyse thermique différentielle

Nous avons vu que les pertes acoustiques étaient liées aux différentes imperfections et impuretés présentes dans le cristal, ces défauts dépendant des conditions de croissance. D'autre part, la température de la transformation paramorphique $\alpha \rightleftarrows \beta$ du quartz peut varier dans des limites peu étendues en fonction de certains paramètres liés à l'environnement du quartz lors de sa formation dans le milieu naturel [64] [65] [66] [67] et certaines mesures ont été effectuées sur des quartz de synthèse afin de vérifier

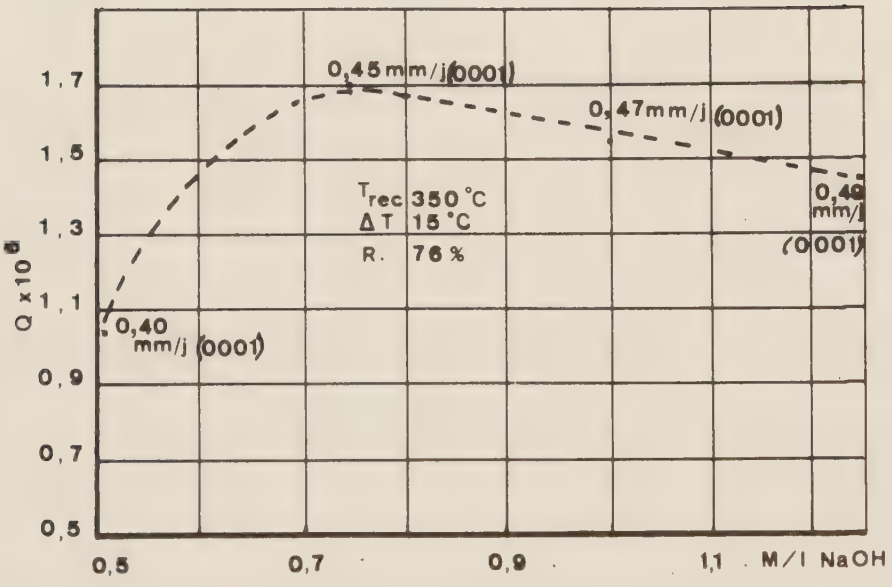


FIGURE 49 : Variation de Q en fonction de la concentration en NaOH

les hypothèses émises à ce sujet (64) (68). Il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité de relier la température de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ à la qualité du quartz.

IV.d.1. Causes des variations de la température de transition $\alpha \rightleftarrows \beta$ du quartz

Les travaux de KEITH et TUTTLE (64) ont mis en évidence, pour des quartz naturels et artificiels, l'influence de certains paramètres (présence d'impuretés et température de recristallisation du quartz). Les variations de la température de transformation seraient dues notamment à la présence d'ions étrangers dans le réseau cristallin, à des inclusions de liquides ou de gaz et à des irrégularités sur la surface des grains. Ceci laisse supposer que la qualité des quartz synthétiques obtenus, et donc le coefficient de surtension, peuvent être reliés à la température de la transition $\alpha \rightleftarrows \beta$. C'est pour tenter de vérifier cette hypothèse, que nous avons réalisé une série de mesures en Analyse Thermique Différentielle sur différents échantillons de quartz synthétique.

IV.d.2. Appareillage

Les mesures ont été faites sur un Micro Analyseur Thermique Différentiel*. La sonde est équipée de trois thermocouples en platine dans lesquels viennent s'emboîter les creusets en platine d'une capacité de 6 µl. Le four, à enroulement de "Kanthal", peut atteindre 1 200°C et est muni d'une programmation permettant de fixer la vitesse de variation de la température entre 1°C/mn et 20°C/mn. Les signaux de sortie, température T et différence de température ΔT, sont reçus par un enregistreur potentiométrique** dont la sensibilité maximale pour le signal ΔT correspond à 20 µV pour 20 cm d'échelle. Cet enregistreur est équipé d'une

.../...

* Bureau de Liaison, type M4

** "Kipp and Zonen", type BD 5

suppression de zéro automatique ce qui permet d'exploiter au maximum la grande sensibilité de la détection des phénomènes thermiques. Ainsi, entre 500 et 600°C, la sensibilité des thermocouples étant de 45 µV/°C, un déplacement du stylet de 1 cm correspond à une différence de température de 1/45 degré.

IV.d.3. Mode opératoire

IV.d.3.a. Echantillons étudiés

Les déterminations des températures de transformation ont été effectuées sur des échantillons de quartz de conditions de croissance relativement voisines :

- Température de recristallisation : de 350 à 373°C
- Coefficient de remplissage de l'autoclave de 75 à 80 %
- Solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à 0,5 et 1 mole/litre

IV.d.3.b. Conditions de manipulation

- prise d'essai : 3 mg de quartz réduit en poudre (dimension des grains inférieure à 100 µ)
- vitesse de chauffe : entre 1,5 et 2,5°C/mn
- sensibilité de l'enregistrement ΔT : 20 µV/20 cm
- creuset de référence contenant du sulfate de potassium (K_2SO_4)

Ce corps choisi comme étalon thermique par le Comité de Standardisation de l'I.C.T.A. (International Confederation for Thermal Analysis) possède un point de transition à 583,5°C. Le K_2SO_4 utilisé est toujours le même, et les écarts mesurés sur sa température de transition n'ont jamais excédé 0,2°C. Les températures de la transition $\alpha \rightleftarrows \beta$

des échantillons de quartz étudiés sont déterminées en supposant la température de transition du K_2SO_4 égale à 583,5°C. L'écart d'environ 10°C qui sépare les transitions du quartz et du sulfate de potassium garantit l'absence d'intéraction entre le creuset "référence" et le creuset "échantillon". Chaque phénomène est bien individualisé, ce qui assure une détermination précise des températures.

IV.d.4. Résultats

- Les températures relevées sont celles du point du début du pic d'A.T.D. obtenu par l'intersection du prolongement de la ligne de base avec la tangente de plus grande pente du pic. C'est la construction classique conseillée par le Comité de Standardisation de l'I.C.T.A.

- Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau N° 1 et reportés sur les figures 50 et 51.

IV.d.4.a. Précision

Pour un même échantillon mesuré plusieurs fois, les variations de la température de transformation obtenues restent inférieures à 0,2°C. Cet écart peut s'expliquer par les erreurs de mesure commises sur la détermination des températures des deux phénomènes, quartz et K_2SO_4, ainsi que par les différences de vitesse de chauffe (de 1,5 à 2,5°C/mn).

IV.d.4.b. Discussion

Au vu de leurs conditions de croissance, nous pouvions classer les différents échantillons de quartz en deux catégories. Nous n'avons pas effectué de mesures sur un nombre d'échantillons suffisant pour que nous puissions, s'il en existe une, formuler une loi de variation de la température de transformation en fonction de l'un quelconque des paramètres de croissance. Toutefois, il ressort de nos résultats

.../...

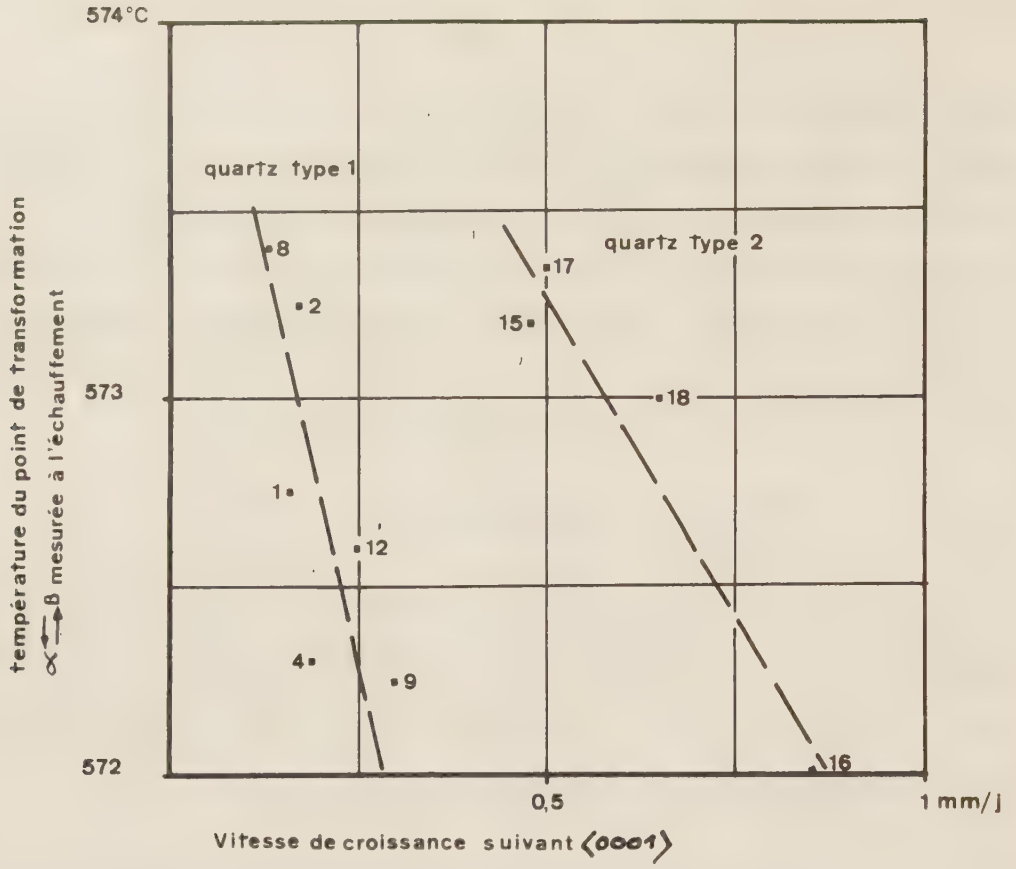


FIGURE 50 : Température de transformation en fonction de la vitesse de croissance

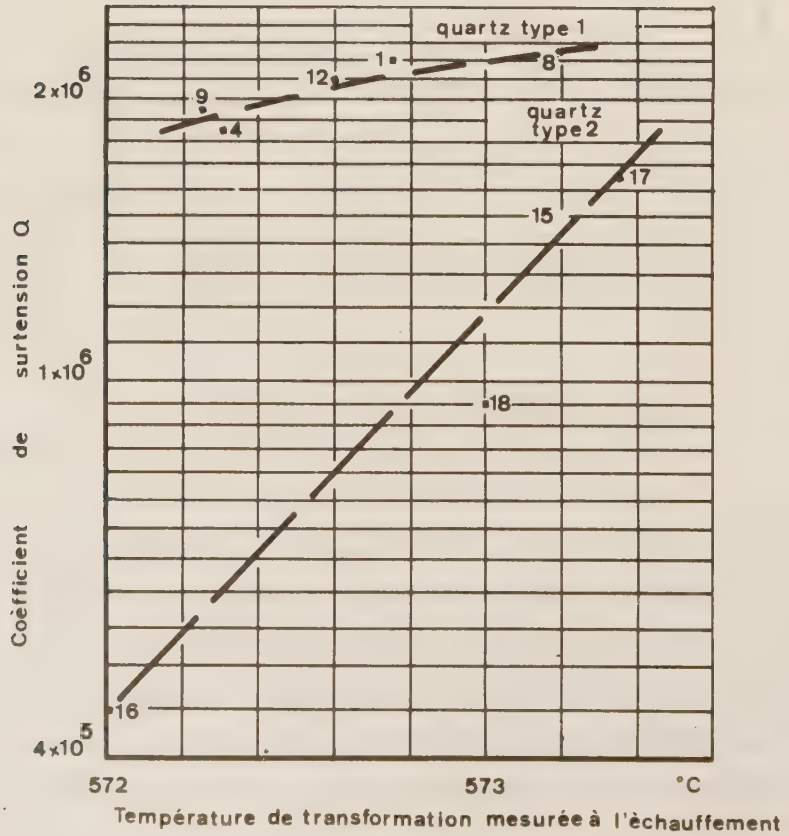


FIGURE 51 : Variation de Q en fonction de la température de transformation

N° de référence de l'échantillon	Température de transformation mesurée à l'échauffement en °C (moyenne arithmétique de 5 mesures)	Température de transformation mesurée au refroidissement en °C (moyenne arithmétique de 5 mesures)	Coefficient de surtension
1	572,7		$2,2 \times 10^6$
2	573,2	572,7	
4	572,3	572,1	
8	572,4	572,5	$2,25 \times 10^6$
9	572,2	571,6	$1,95 \times 10^6$
12	572,6		$2,1 \times 10^6$
15	573,2		$1,5 \times 10^6$
16	572		
17	573,3	572,5	$1,65 \times 10^6$
18	573		$0,93 \times 10^6$
20	572,2		$1,8 \times 10^6$
Quartz naturel dopé avec Al	568,1	569	

TABLEAU N° 1

que l'ATD nous a permis de distinguer ces deux sortes d'échantillons montrant ainsi l'influence des conditions de croissance sur la température de la transition $\alpha \rightleftarrows \beta$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par KEITH et TUTTLE.

Nous avons constaté en outre qu'un quartz naturel, contenant de l'aluminium (400 µg/g) présente une température de transition nettement inférieure à 573°C. Ceci indique le rôle de "déclencheur" de réaction joué par l'aluminium. Par sa présence en quantité notable, il amorce la réaction à une température relativement basse.

Il faut que la prise d'essai soit homogène. En effet, les pics d'A.T.D. obtenus avec certaines prises d'essai de quartz synthétique nous apparaissaient dédoublés. Comme une croissance dans l'autoclave se fait dans des conditions bien définies et invariables au cours d'une même manipulation, l'hétérogénéité mise en évidence par l'enregistrement provenait du fait que, lors de la prise d'échantillon, une partie du germe utilisé pour la croissance avait été prélevée. Nous avions ainsi un mélange de deux quartz n'ayant pas nécessairement la même température de transition puisqu'ils n'ont pas été formés dans des conditions identiques. Cette explication a été vérifiée en faisant la prise d'essai loin du germe. Dans ces conditions, le quartz synthétique donne un seul pic endothermique à l'échauffement.

Ce dédoublement ne doit pas être confondu avec ceux que l'on observe lorsque la prise d'essai n'est pas uniforme, et particulièrement quand elle est constituée de deux ou trois morceaux de quartz séparés. Le contact avec la paroi chauffante du creuset n'est alors pas nécessairement le même pour les différents morceaux de l'échantillon. Leurs températures respectives seront donc légèrement différentes et la transformation ne débutera pas au même instant pour chacun d'eux, d'où un dédoublement du pic d'A.T.D. Ce phénomène disparaît lorsque le même échantillon est broyé, prouvant ainsi que nous ne sommes pas en présence de deux matériaux différents.

.../...

Enfin, suivant l'exemple de certains auteurs (64) (67), nous avons tenté d'exploiter l'allure des phénomènes enregistrés. Les différences constatées dans la forme des pics de transformation pour les échantillons étudiés n'ont pas permis de trouver une corrélation avec les autres paramètres connus. Il semble que ces différences soient davantage dues à la reproductibilité insuffisante dans les échanges de chaleur entre le creuset "échantillon" et le thermocouple, d'une manipulation à l'autre, qu'aux faibles variations d'impuretés contenues dans les cristaux.

On a étudié différentes zones de croissance (mises en évidence par rayonnement X ou γ figure 39) pour plusieurs monocristaux. Pour un même quartz la température de la transition varie suivant la zone considérée. Les résultats les plus homogènes sont obtenus pour la zone Z, et les plus variables pour les zones S.

Ceci peut s'expliquer par le fait que la zone S est celle qui apparaît comme la plus inhomogène dans un quartz, et elle présente les bandes de croissance les plus visibles.

Pour connaître l'influence de certaines impuretés sur les variations de la température de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$, on a étudié des quartz contenant jusqu'à 6 % de germanium en atomes. Ces cristaux ont été obtenus dans des solutions de KF et de CsF, vers 400°C et 1 000 bars. Il n'était pas possible d'utiliser les solutions de soude ni de carbonate, car le germanium forme avec elles des composés stables.

Les résultats obtenus en A.T.D. sont reportés dans le tableau N° 2 et la figure 52.

On note que la température de transition est plus élevée et que le déplacement est fonction de la concentration du germanium dans les cristaux. L'augmentation de cette concentration entraîne en outre l'étalement du pic de transformation qui devient mal défini.

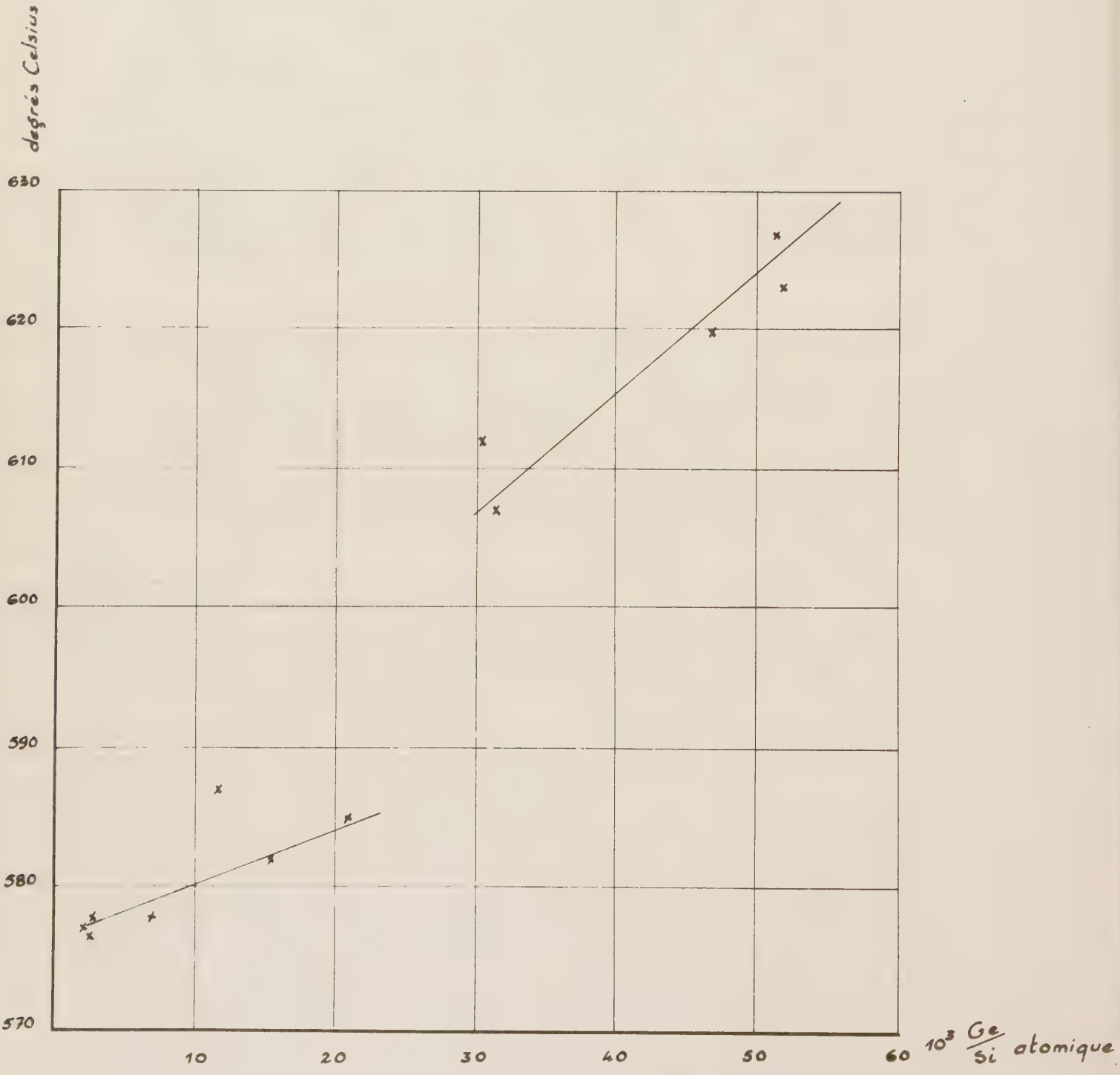


FIGURE 52 : Température de transformation mesurée à l'échauffement pour des quartz de synthèse contenant du germanium

N° de référence de l'échantillon	Température de transformation mesurée à l'échauffement (Norme ICTA)	Température de transformation mesurée au refroidissement (Norme ICTA)	Température du sommet du pic mesurée à l'échauffement	Température du sommet du pic mesurée au refroidissement	Rapport Ge/Si en Atomes
1	577,5	579,3	579,5	575,3	1/450
2	576,5	579	578,5	576,5	1/400
3	578	579	581	576,5	1/350
4	578	580	580,5	578	1/145
5	587	603	591,5	588	1/86
6 6	582 582	632 600	587,5 604	583,5 599	1/65 1/65
7	585	590	589,5	585	1/48
8	612	662	649	643	1/33
9	607	665	625	619	1/32
10	620	688	669	661	1/21,4
11	627	691	670	666	1/19,5
12	623	698	655	649	1/19,4

L'échantillon N° 6 présente un dédoublement du pic d'ATD à l'échauffement et au refroidissement

TABLEAU N° 2

On constate que les cristaux étudiés se répartissent en deux groupes suivant les conditions de leur synthèse. La frontière entre ces deux groupes correspond à un rapport Ge/Si d'environ 1/40 en atomes. Les différences de propriétés dépendent de l'environnement des atomes de germanium dans le réseau du quartz.

Les résultats obtenus permettent de penser qu'il est peut-être possible de relier la qualité d'un quartz destiné aux applications électroniques aux variations de la température du point de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$. Il est nécessaire, toutefois, pour confirmer ces premiers résultats, d'effectuer des mesures sur un nombre d'échantillons plus important et de relier les variations constatées aux impuretés majeures contenues dans le cristal.

IV.e. Etudes optiques et radiocristallographiques

Ces études, alliées à la méthode de caractérisation par infra-rouge, ont surtout été effectuées dans le but de déterminer l'influence de la qualité et de la nature du germe initial sur la qualité finale du produit obtenu.

IV.e.1. Méthode topographique de LANG [69] (figure 53)

Cette méthode permet de mettre en évidence, par transmission sur des lames minces cristallines, les dislocations existant dans un cristal. Nous en rappelons brièvement le principe :

Le rayonnement X émis par la source frappe le cristal à étudier sous l'incidence de Bragg, après passage dans une fente fine S_1 limitant sa divergence horizontale. Le faisceau diffracté est isolé à l'aide d'une fente S_2 et recueilli sur une plaque photographique placée perpendiculairement au rayonnement réfléchi. Pour obtenir une image

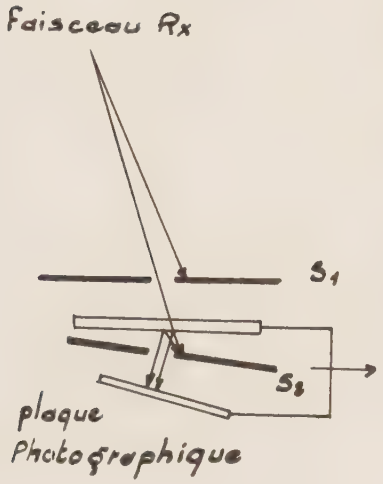


FIGURE 53 : Schéma de principe de la méthode topographique de Lang

correspondant à un large domaine, le cristal et le film sont couplés dans un mouvement de translation par rapport au faisceau. Pour un cristal parfait, le noircissement du film est uniforme. Lorsqu'il y a des défauts, on aperçoit un certain nombre de lignes qui leur correspondent. Cette méthode permet d'étudier des surfaces de plusieurs centimètres carrés sur des épaisseurs qui, dans le cas de nos échantillons, étaient de 0,4 à 0,5 mm. Le rayonnement utilisé est la raie Kα du molybdène.

IV.e.2. Influence de la perfection cristalline du germe

Cette étude a porté sur un cristal ayant poussé à partir d'un germe de synthèse. La figure 54 relative à une lame d'orientation $(01\bar{1}0)$ montre la répartition des défauts dans chacune des zones de croissance +X, -X, Z, S (voir le schéma de la fig. 39). Des études concernant ces défauts ont déjà été publiées [70] [71] [72] [73] [74]. Les différentes zones de croissance sont limitées dans le cristal par des parois A B C relativement épaisses présentant un fort contraste sur la topographie. Dans chacune de ces zones, les dislocations sont sensiblement rectilignes et perpendiculaires aux faces auxquelles elles sont associées. On remarque, d'autre part, dans les zones S et X des bandes de croissance parallèles aux faces F_1, F_2, F_4 du cristal. La ligne L correspond à une variation des conditions thermodynamiques au cours de la synthèse du cristal : cet "accident" de croissance ne semble pas avoir créé d'importants défauts à la surface du cristal, en effet on n'observe que peu de dislocations prenant naissance à l'interface entre les deux parties de la croissance.

Les limites du germe ne sont pratiquement pas visibles sur la topographie : il contient en D un grand nombre de dislocations et en E des défauts plans qui s'expliquent par le fait qu'une partie du germe se situe dans

.../...

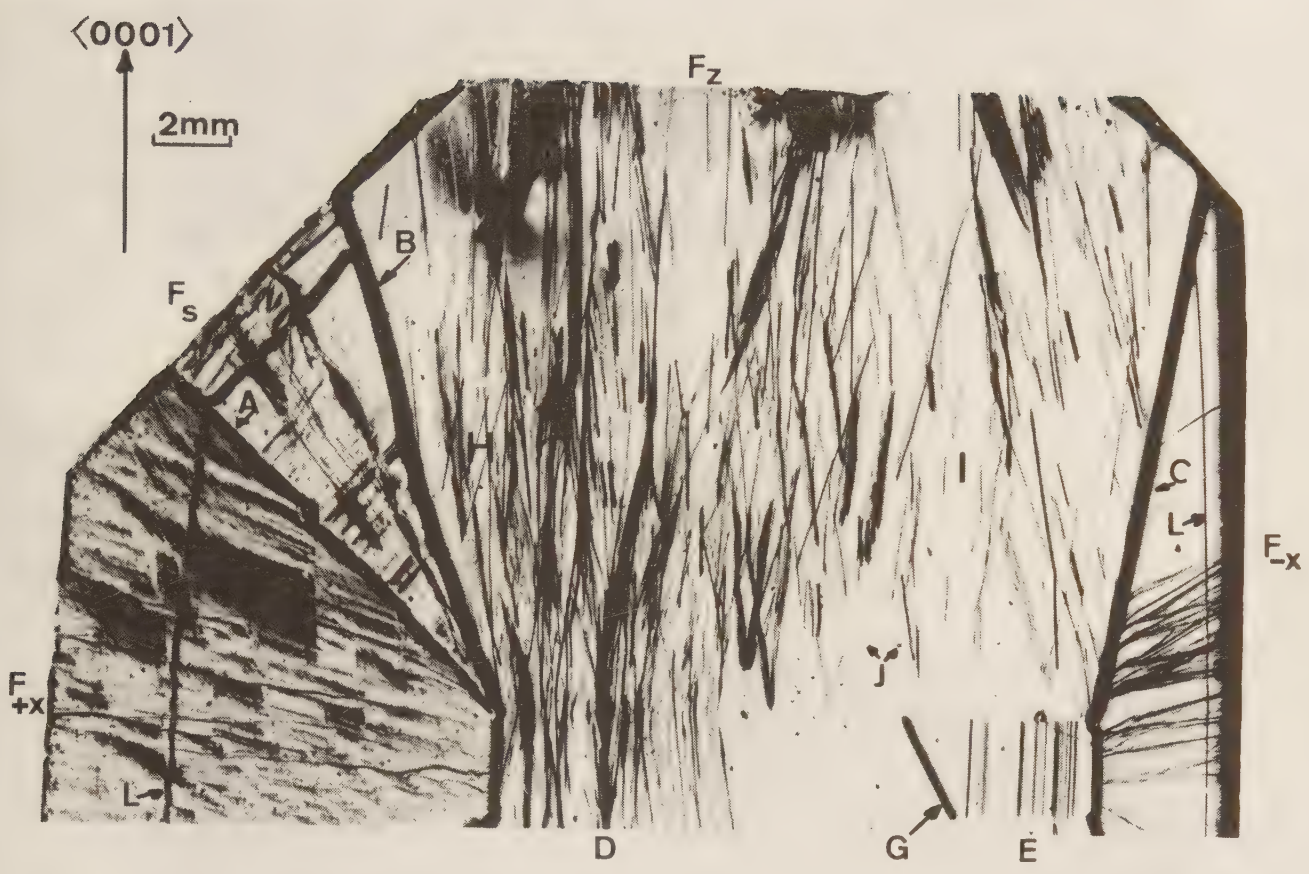


FIGURE 54 : Topographie en translation d'un cristal de quartz. Germe artificiel. Epaisseur 0,5 mm. Orientation $(01\bar{1}0)$. Radiation $MoK\alpha$. Plan réflecteur $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

Conditions de croissance. Température de recristallisation : 350°C; solvant : solution aqueuse NaOH 1M/l ; coefficient de remplissage de l'autoclave : 82 % ; vitesse de croissance suivant < 0001 > : 0,45 mm par jour.

une zone -X. En particulier, le défaut G précise la limite entre les zones -X et Z. Ce type de défaut n'a pas de prolongement dans le cristal, par contre, les dislocations présentes dans le germe se poursuivent dans le cristal presque toutes avec changement de direction. D'autres dislocations partent de l'interface germe cristal, initiées par des inclusions de liquide. Les images de ces dislocations ont des longueurs variables suivant qu'elles se situent dans le plan de la lame ou en dehors. On note enfin sur toute la surface de la topographie des points J qui correspondent à des piqûres d'attaque révélant des dislocations perpendiculaires au plan de la lame.

On constate qu'il existe une correspondance entre la densité de dislocations contenues dans le germe et celle observée dans la zone de croissance Z du cristal. Des mesures du coefficient de transmission en infra-rouge effectuées dans cette même région du cristal ont permis, en déplaçant le faisceau du point H au point I, de mettre en évidence une augmentation de 15 pour cent de la valeur du coefficient de surtension. Ces résultats, en relation avec les variations de densité de dislocations observées dans la zone Z, montrent l'influence de la perfection cristalline du germe sur la qualité radioélectrique du cristal.

IV.e.3. Influence de la nature du germe

Les germes utilisés sont d'origines différentes. Ils peuvent être naturels ou artificiels, et dans ce dernier cas, provenir de solutions mères d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium. A part quelques exceptions, les germes sont des coupes Z (plans (0001)).

Des lames d'orientation $(01\bar{1}0)$ ont été taillées dans deux échantillons de quartz synthétisés au cours du même essai. Pour l'échantillon A, le germe est naturel, et pour l'échantillon B, il est artificiel (solution mère du

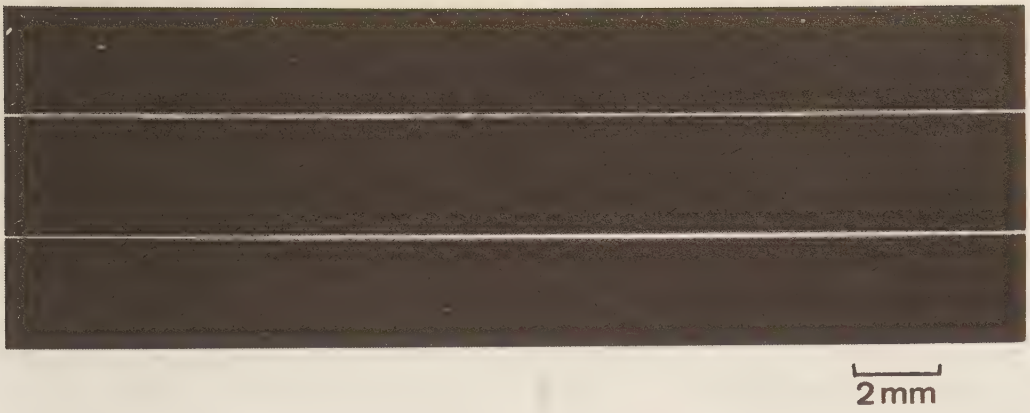


FIGURE 55A : Photographie des interfaces germe-cristal du cristal de quartz A (germe naturel)

FIGURE 55B : Photographie des interfaces germe-cristal du cristal de quartz B

Conditions de croissance. Température de recristallisation : 350°C ; solvant solution aqueuse NaOH 1 M/l ; coefficient R : 82 % ; vitesse de croissance suivant <0001> : 0,37 mm par jour

germe : Na_2CO_3). Les figures 55 A et 55 B montrent pour chacun d'eux les interfaces entre le germe et la partie croissance. Ces frontières sont également visibles, pour les deux cas, alors que l'attaque subie par les germes lors de la montée en température de l'autoclave est différente. Contrairement au germe naturel, qui ne semble avoir subi aucune dissolution préférentielle, le germe synthétique présente des attaques en canaux avec de petites inclusions liquides révélant des zones de défauts importants ; ce fait a déjà été signalé (70). Pour éviter une dissolution trop grande des germes, il est nécessaire de programmer la montée en température et de choisir correctement le coefficient de remplissage de l'autoclave en fonction de ce programme de façon à éviter les zones de solubilité rétrograde du système.

Sur les topographies correspondantes (fig. 56 A et 56 B), les frontières germe-cristal apparaissent comme deux lignes parallèles. Dans les zones de croissance Z où sont taillés les résonateurs, la densité de dislocations est faible pour les deux échantillons (<10 par cm^2 pour A, entre 10 et 10^2 par cm^2 pour B). La topographie 56 A montre des dislocations individuelles initiées par des inclusions situées à la frontière germe-cristal. On observe d'autre part la présence de défauts plans P limités au germe. La topographie 56 B fait apparaître, en plus des dislocations individuelles observées sur la topographie 56 A, des faisceaux de dislocations induits par des défauts macroscopiques (inclusions de liquide) créés dans le germe.

Nous avons regardé si cette différence de nature du germe entraînait dans ce cas une variation des valeurs des coefficients de surtension. Un relevé du coefficient de transmission à 2,63 µ (3 800 cm^{-1}) et 2,85 µ (3 500 cm^{-1}) a été effectué en déplaçant les échantillons dans le faisceau infra-rouge (fig. 57 A et 57 B).

.../...

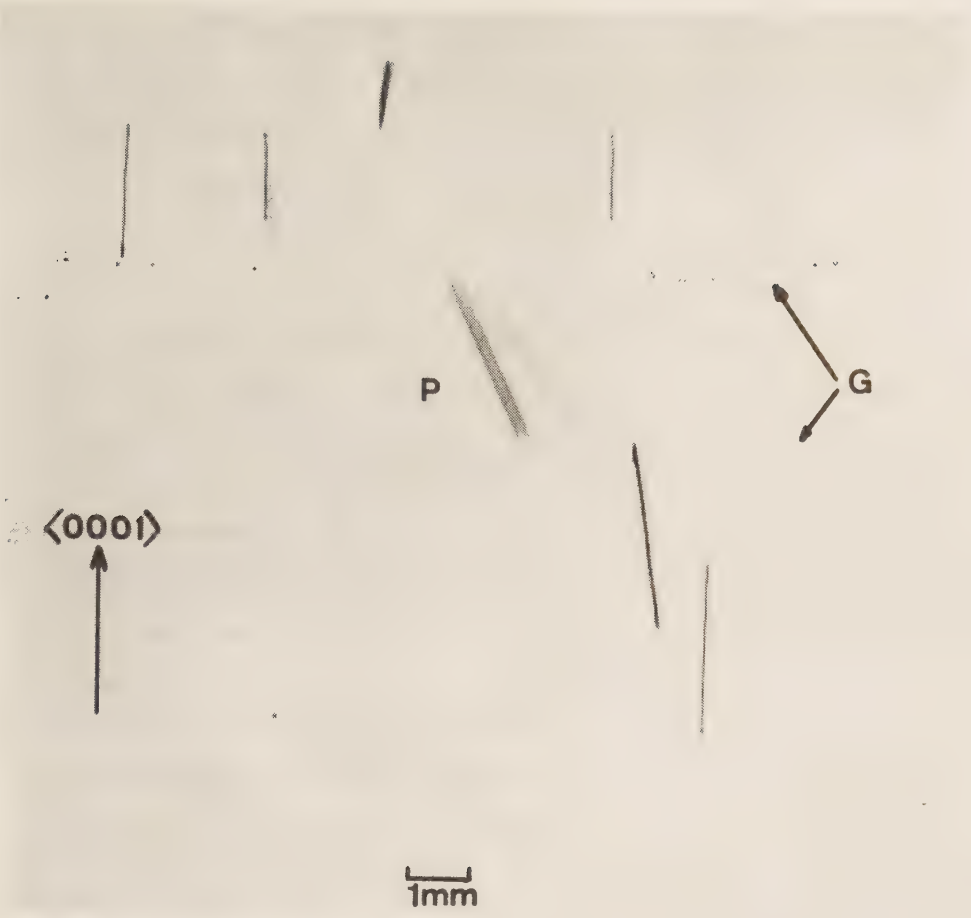


FIGURE 56A : Topographie en translation du cristal de quartz A. Germe naturel. Epaisseur 0,5 mm. Orientation $(01\bar{1}0)$. Radiation MoKα. Plan réflecteur $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Limites du germe G.

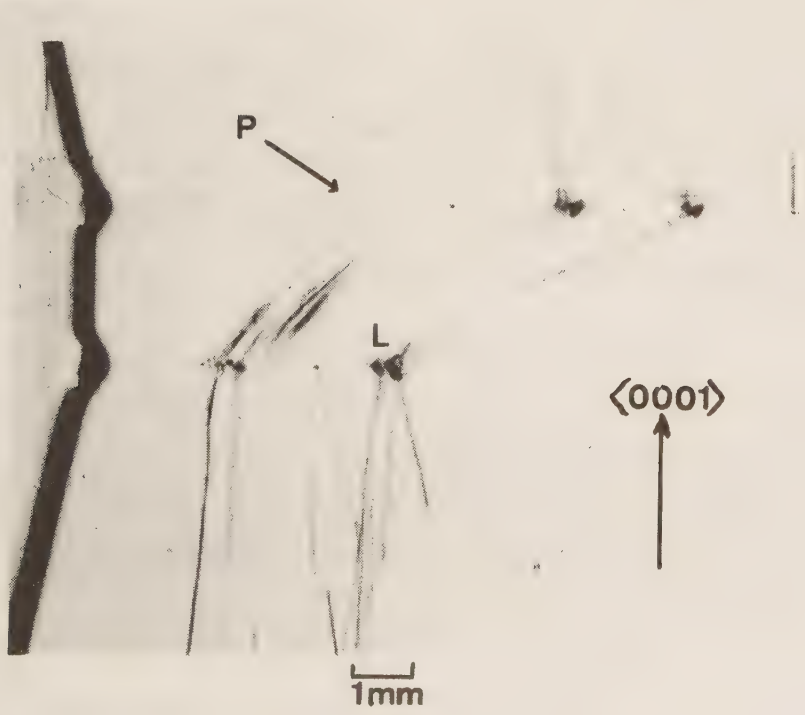


FIGURE 56B : Topographie en translation du cristal de quartz B. Germe artificiel. Epaisseur 0,5 mm. Orientation $(01\bar{1}0)$. Radiation MoKα. Plan réflecteur $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Inclusions de liquide L. Rayure de polissage P.

Sur la figure 57 A, la frontière germe-cristal est difficilement décelable et n'apparaît qu'à 2,85 µ. Le coefficient de surtension de ce quartz est : 2×10^6

Sur la figure 57 B, cette frontière est nettement visible aux deux longueurs d'onde, et à ce niveau, la qualité du cristal est particulièrement mauvaise. Cette zone se situe d'ailleurs dans la partie du germe dissoute lors de la montée en température de l'autoclave. En dehors de cette frontière, la qualité radioélectrique du cristal est bonne. Le coefficient de surtension est : 2×10^6.

Dans des conditions de recristallisation identiques, et pour des germes de qualité cristalline voisine, la qualité radioélectrique des cristaux poussés à partir d'un germe naturel ou artificiel est la même.

IV.e.4. Influence de l'état de surface du germe

Au cours de nos premières expériences, nous avons remarqué que certaines conditions de recristallisation avaient tendance à révéler sur les faces de croissance (0001) des défauts existant à la surface du germe. Les photographies 58 a, 58 b, 59 a, et 59 b donnent un exemple de deux types de défauts initiés par le germe, visibles sur les faces (0001).

Dans le premier cas, une rayure de polissage apparaît sur la face (0001) comme un sillon bordé de petites pyramides trigonales arrondies. Dans le second cas, un défaut avec inclusion de liquide a entraîné sur la surface (0001) l'apparition d'une pyramide trigonale à arêtes vives.

Ces observations nous ont conduits à vérifier si, pour des conditions thermodynamiques et chimiques donnant des cristaux de bonne qualité, l'état de surface du

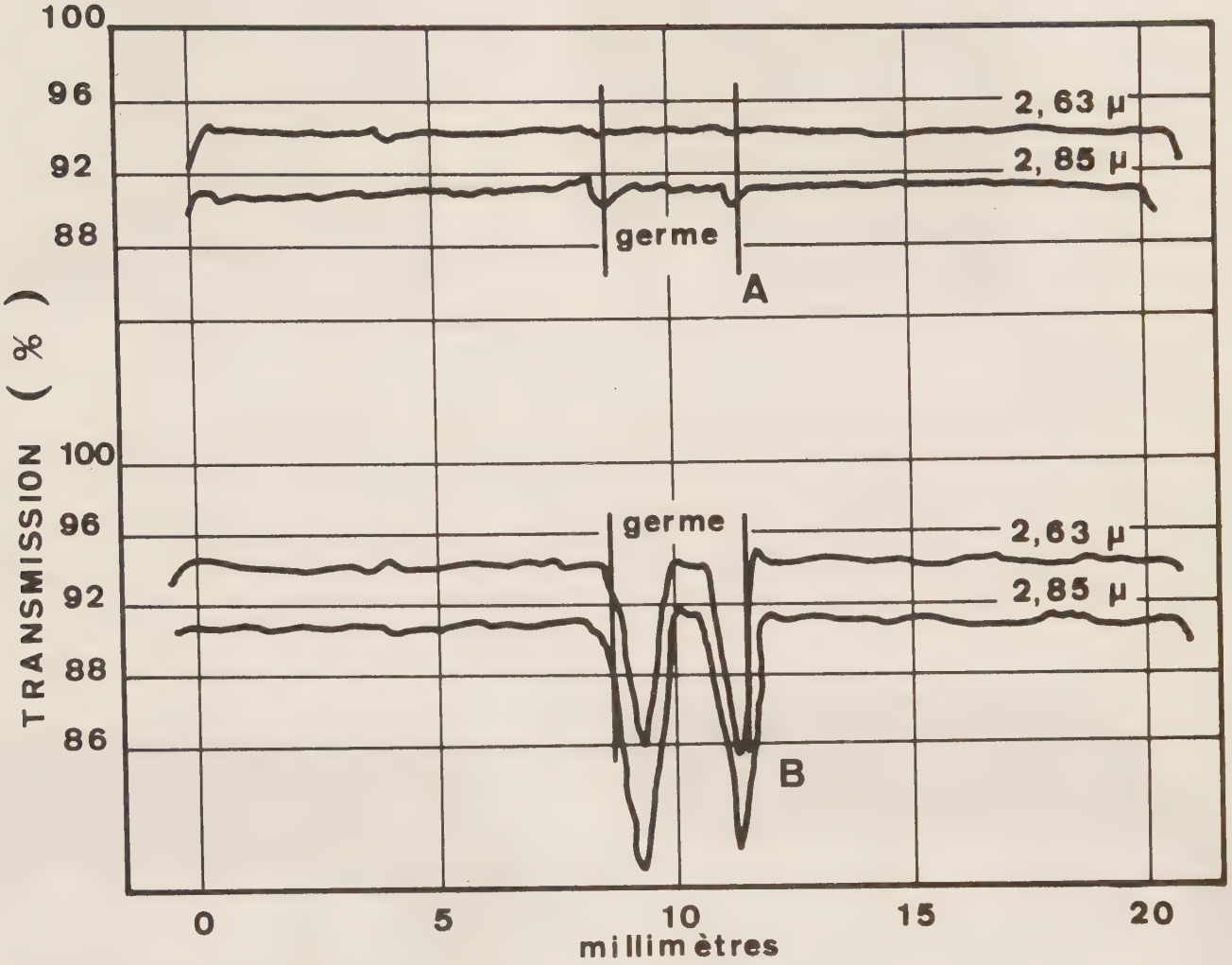


FIGURE 57A et B :
Variation du coefficient de transmission obtenues par déplacement des échantillons dans le faisceau infra-rouge. Epaisseur des échantillons : 4 mm

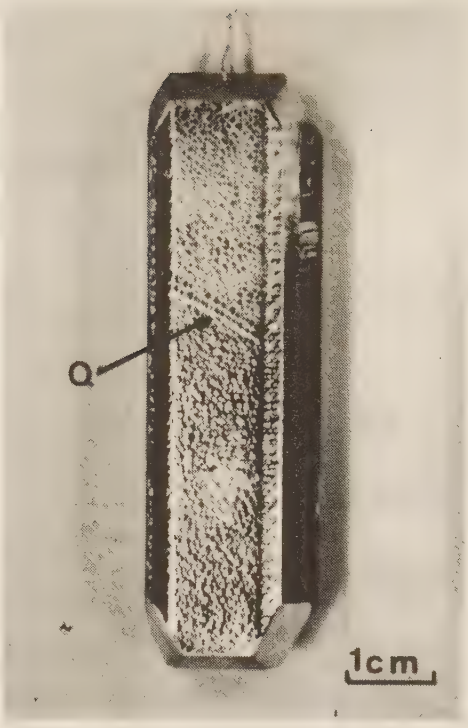


FIGURE 58A et B :
Rayure de polissage P du germe faisant apparaître un sillon Q sur la face (0001) du cristal. Conditions de croissance. Température de recristallisation 370°C ; solvant solution aqueuse NaOH 0,5 M/l ; R = 75 % vitesse de croissance suivant <0001> : 0,13 mm/jour

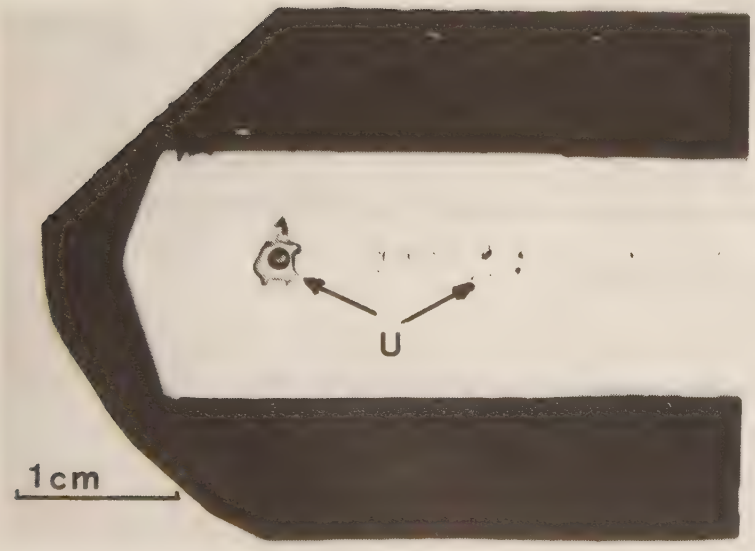


FIGURE 59A et B :
Gros défauts avec inclusion de liquide U entraînant la formation de pyramides trigonales à arêtes vives V sur la face (0001) du cristal

Mêmes conditions de croissance que pour le cristal de la figure 58

germe avait une influence importante sur la qualité radi - électrique du cristal obtenu. A cet effet, un essai (QL 33), a été réalisé en utilisant des germes ayant subi des usinages différents : ils proviennent tous d'un même cristal de synthèse issu d'une solution de Na_2CO_3.

Référence	Finition	
QL 33-A	brut de sciage - meule	N° 120 - 150
QL 33-B	rodage gros émeri	N° 120
QL 33-C	douci émeri	N° 303, 1/2
QL 33-D	poli lustrox 1000	

A la fin de l'essai, les monocristaux ne présentent pas à l'oeil de différence notable. Les figures de croissance sur les faces (0001) ont le même aspect. Chaque monocristal a été étudié par topographie aux rayons X et par la méthode infra-rouge. Les topographies relatives aux quatre cristaux de l'essai QL 33 (figures 60 à 63) ont été réalisées dans les zones Z où nous avons mesuré les coefficients de surtension. Sur la topographie de la figure 60 (germe brut de sciage), la frontière germe-croissance est très nettement visible, elle disparaît complètement sur la topographie du cristal dont le germe a été poli (figure 63). On constate donc que la mise en évidence par les rayons X des défauts à la surface des germes diminue lorsque le degré de finition de ces derniers augmente. On observe sur les quatre topographies de cet essai les mêmes types de défauts que ceux décrits précédemment, en particulier sur les figures 61, 62, apparaissent dans le germe les défauts plans analogues à ceux de la topographie de la figure 54. La densité de dislocations est sensiblement la même pour les cristaux : elle est de

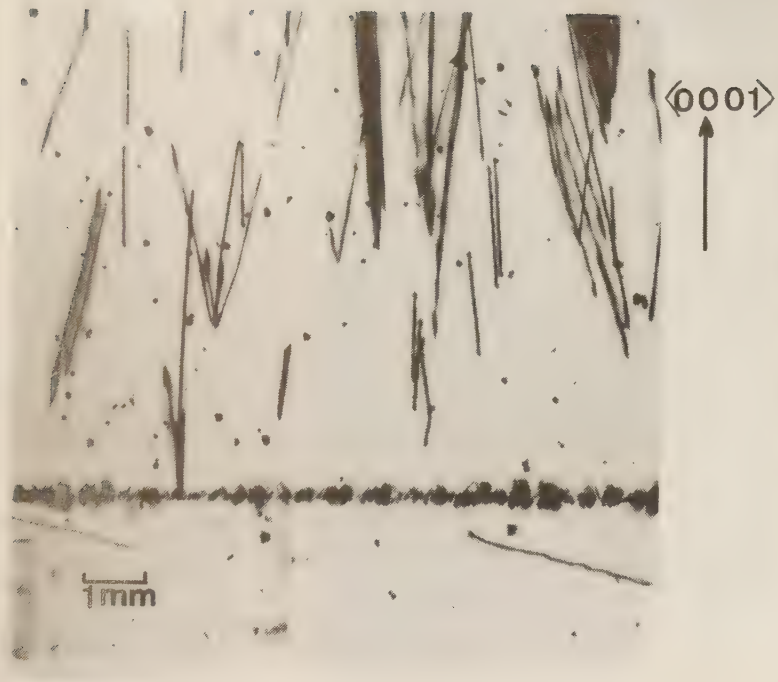


FIGURE 60 : Germe brut de sciage

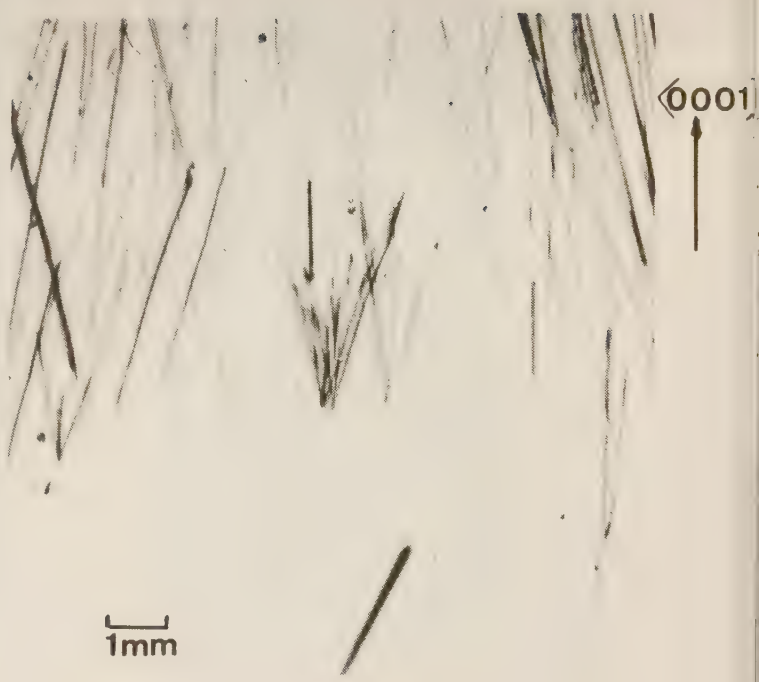


FIGURE 61 : Germe rodé au gros émeri

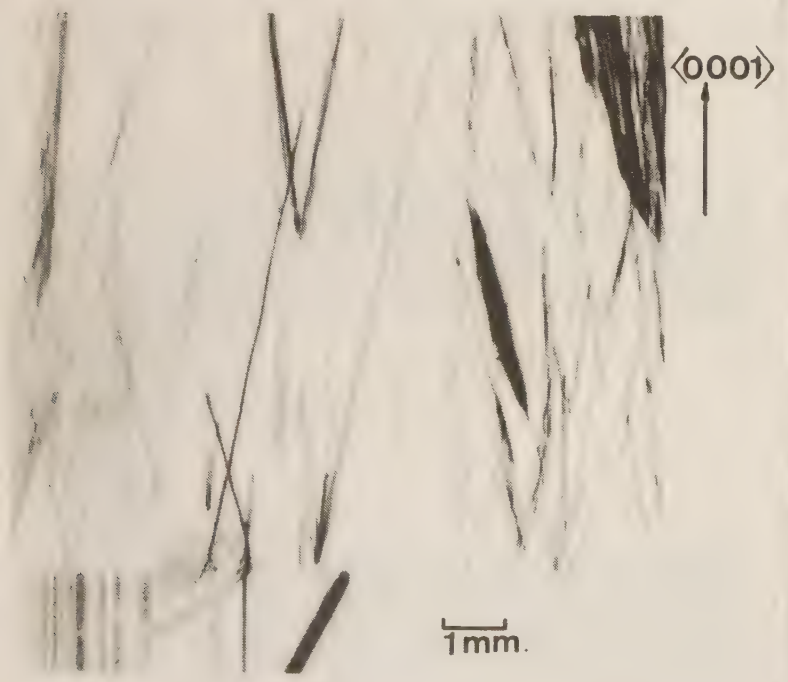


FIGURE 62 : Germe douci à l'émeri fin

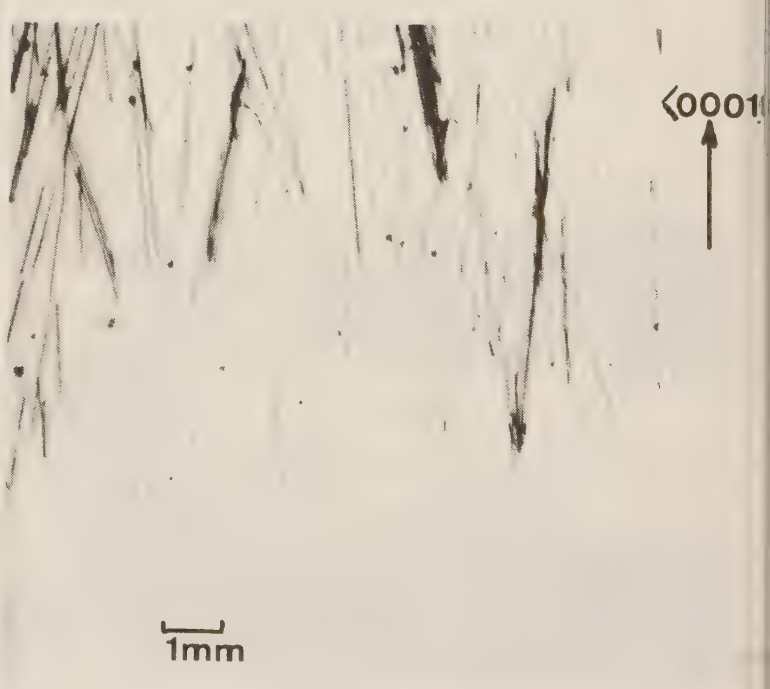


FIGURE 63 : Germe poli

l'ordre de 10^2 par cm^2.

Sur les relevés du coefficient de transmission à une longueur d'onde déterminée, l'absorption au passage des frontières germe-cristal correspond pour chacun des échantillons au contraste des défauts révélé par topographie (fig. 64). La méthode infra-rouge ne permet cependant pas une visualisation aussi bonne. Le coefficient de surtension est pour tous les cristaux de l'essai QL 33 : $1,6 \times 10^6$.

En conséquence, il ne semble pas que l'état de surface du germe ait une grande influence sur les qualités radioélectrique et cristallographique du cristal. Ceci s'explique en considérant que, lors de la montée en température de l'autoclave, les germes subissent toujours une dissolution relativement importante de sorte qu'au début de la croissance les différences initiales d'état de surface sont très atténuées.

IV.e.5. Influence de la vitesse de croissance sur l'apparition des défauts

Pour les deux échantillons des topographies 56 A et 56 B (respectivement QL 25.5 et Q 25.3), synthétisés au cours du même essai, la différence de densité de défauts ne semble pas modifier la valeur du coefficient de surtension. Nous avons étudié d'autres échantillons dont les vitesses de croissance surtout étaient différentes, et nous avons vérifié que la chute du coefficient de surtension correspond à une augmentation de la densité des défauts.

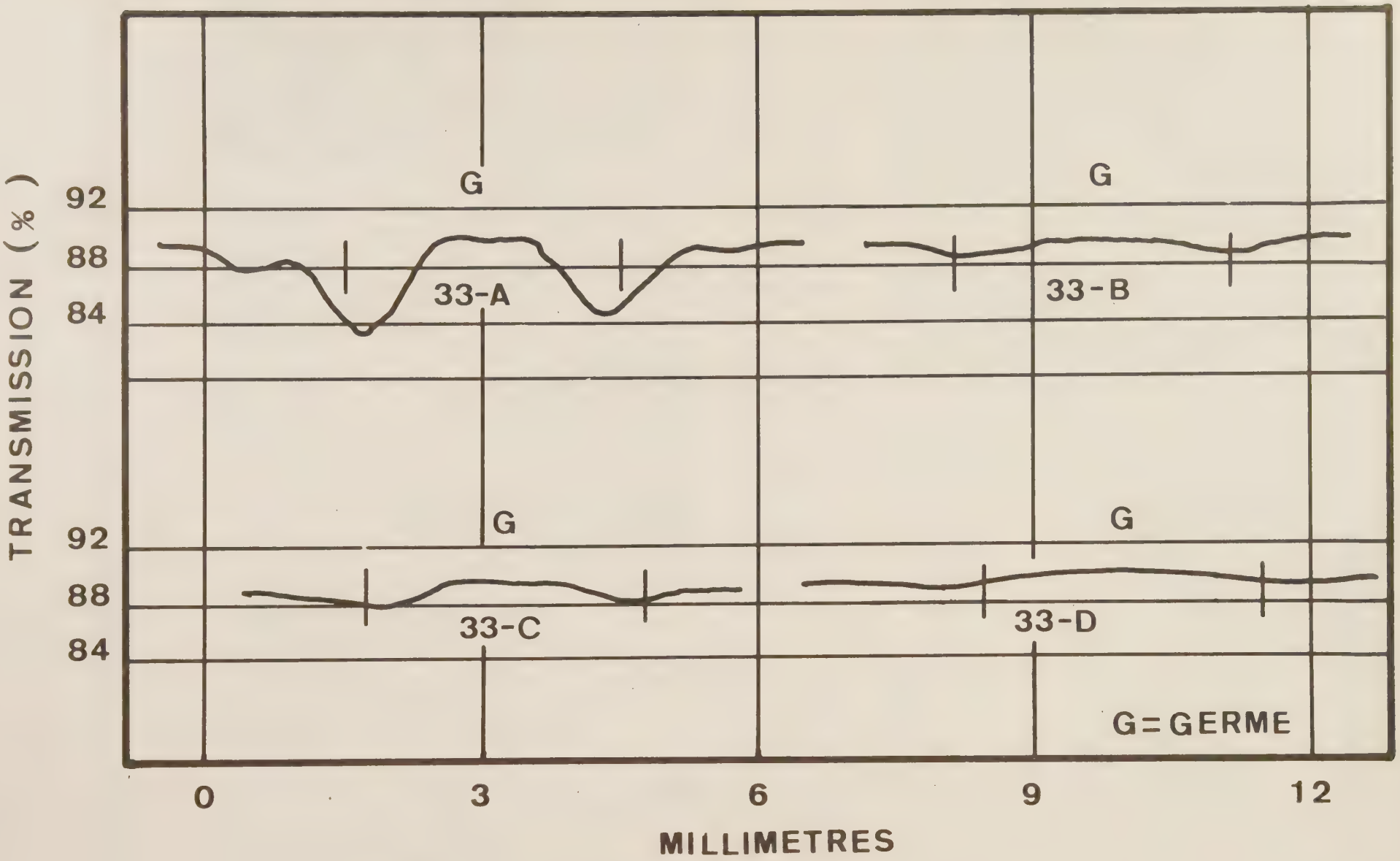


FIGURE 64 : Variation du coefficient de transmission à 2,85µ obtenue par déplacement des échantillons dans le faisceau infra-rouge au niveau des interfaces germe-cristal. Epaisseur des échantillons : 3,3 mm

Le tableau suivant donne pour les différents échantillons le coefficient de surtension mesuré par la méthode I.R. ainsi que la densité de dislocations mesurée sur les topographies :

Réf. échantillons	Q	Densité de dislocations par cm^2	Vitesse de croissance suivant <0001> .
QL 25.5	2×10^6	< 10	0,37 mm/j
QL 25.3	2×10^6	de 10 à 10^2	0,37 "
QL 9	2×10^6	de 10^2 à 10^3	0,30 "
QL 17	$1,70 \times 10^6$	10^3 à 10^4	0,5 "
QL 16	$0,5 \times 10^6$	10^5 à 10^6	0,85 "

Il y a effectivement une relation entre l'augmentation de la vitesse de croissance, de la densité des défauts et la chute du coefficient de surtension. Toutefois, pour un même coefficient de surtension, la densité de défauts peut varier considérablement (d'un facteur 10 ou plus). Ceci montre que la présence de dislocations n'est pas le facteur prépondérant intervenant dans la chute du coefficient de surtension, et que par conséquent la détermination de Q par la mesure d'une densité de défauts est très imprécise. Par contre, il est tout à fait probable que la densité des défauts influe fortement sur le vieillissement des résonateurs par suite de la diffusion des électrodes dans les régions perturbées.

IV.f. Analyse des impuretés

Des analyses d'impuretés ont été effectuées sur plusieurs échantillons au Département PMT du C.N.E.T.-LANNION principalement par spectrométrie de masse, ainsi que dans certains cas par spectrométrie d'absorption atomique.

.../...

Les résultats de ces analyses, donnés en poids d'impuretés par rapport au poids de SiO_2, sont consignés dans le tableau suivant.

Avec la spectrométrie de masse, il est nécessaire pour certains éléments (Sodium, potassium, calcium) de diviser les résultats obtenus par un facteur correctif qui peut atteindre 10 pour le sodium et 5 pour les deux autres éléments.

Toutefois, les analyses étant réalisées dans les mêmes conditions, ce facteur correctif est toujours le même et il est possible de faire des études comparatives. La spectrométrie d'absorption atomique donne pour ces éléments des chiffres plus proches de la valeur absolue.

L'ensemble de ces résultats indique une très faible quantité d'impuretés dans les échantillons étudiés, ce qui est dû principalement au fait que les cristaux élaborés dans une chemise en argent et non directement dans le corps de l'autoclave ne subissent qu'une contamination extrêmement limitée. La quantité de fer est d'ailleurs faible dans les cristaux.

Les échantillons QL 25.3 et QL 25.5, synthétisés au cours du même essai de croissance, à partir d'un germe artificiel et d'un germe naturel, montrent qu'au cours d'un même essai la quantité d'impuretés introduite dans les cristaux ne dépend pas du germe utilisé, mais des conditions de croissance elles-mêmes.

Il est intéressant de regarder si la concentration de certaines impuretés (Aluminium, fer, sodium...), qui entrent dans le réseau du quartz pour compenser les charges des H liés aux OH, peut être reliée à la variation de la "qualité électronique" du cristal.

.../...

Élément	Spectrométrie de masse							Spectrométrie d'Absorption Atomique	
	QL 1	QL 15.4	QL 16.3	QL 17.5	QL 25.3	QL 25.5	Q Naturel [·]	QL 15.4	QL 16.3
Li	N.D.			$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$		$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Na	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$	ND à $200 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$24 \cdot 10^{-6}$
Mg	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	ND à $50 \cdot 10^{-6}$		
Al	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$22 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	20 à $500 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$11,5 \cdot 10^{-6}$
K	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	ND à $10 \cdot 10^{-6}$		
Ca	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	10 à $30 \cdot 10^{-6}$		
Fe	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	10 à $150 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		$1,8 \cdot 10^{-6}$	
Ag	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$		0,1 à $2 \cdot 10^{-6}$	

Les cristaux pour lesquels les concentrations en impuretés sont données ont les coefficients de surtension suivants :

Référence de l'échantillon	Coefficient de surtension
QL 1	$2,2 \times 10^6$
QL 15.4	$1,5 \times 10^6$
QL 16.3	$0,5 \times 10^6$
QL 17.5	$1,7 \times 10^6$
QL 25.3	2×10^6
QL 25.5	2×10^6

Pour le fer et l'aluminium, il est difficile de noter des variations importantes, mais, par contre, l'augmentation de la concentration en sodium dans certains échantillons est bien suivie d'une chute du coefficient de surtension. Les cristaux contenant le plus de sodium sont ceux pour lesquels la croissance a été la plus rapide.

V - DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL DES ETUDES EFFECTUEES AU CENTRE NATIONAL D'ETUDES DES TELECOMMUNICATIONS

Nous avons signalé au début de cette étude que le Centre National d'Etudes des Télécommunications s'était fixé pour objectif la mise au point d'un procédé de croissance hydrothermale du quartz susceptible d'être développé sur le plan industriel. Au début de l'année 1970, la Société Industrielle de Combustible Nucléaire (S.I.C.N.) sise à ANNECY a établi des contacts avec le C.N.E.T., et en 1971, un contrat pour le développement industriel du procédé fut signé.

La S.I.C.N. possède une grande expérience dans le domaine de la haute pression et des bâtiments adaptés, ce qui a constitué un atout majeur pour l'industrialisation.

Un calcul du prix de revient du quartz de synthèse effectué par la S.I.C.N. et nous-mêmes a montré qu'il convenait de choisir pour la production industrielle un autoclave de volume interne d'environ 150 litres.

Un premier autoclave (figures 65 et 66) a été réalisé par la Société Basset-Bretagne-Loire suivant des indications que nous lui avons fournies à partir de l'expérience acquise en laboratoire.

Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

Dimensions extérieures :

Diamètre : 580 mm
Longueur : 3 600 mm

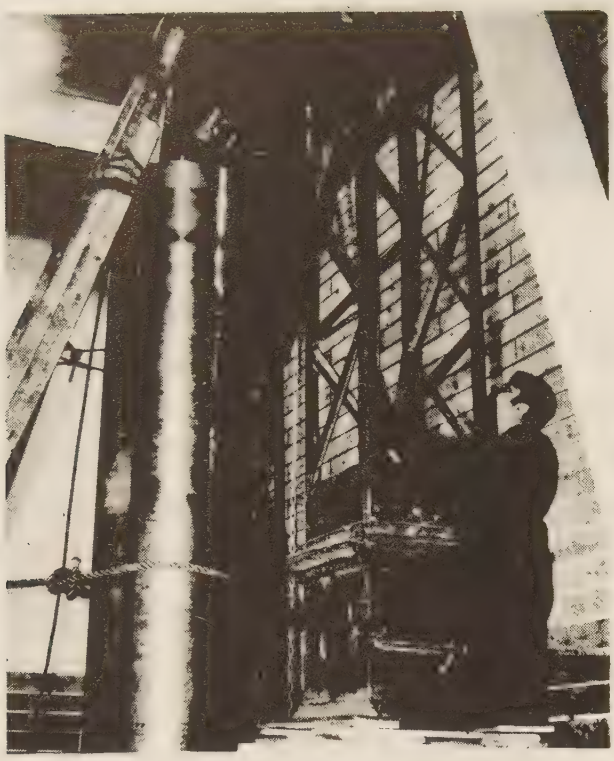


FIGURE 65 : Vue de la mise en place du premier autoclave de la S.I.C.N.

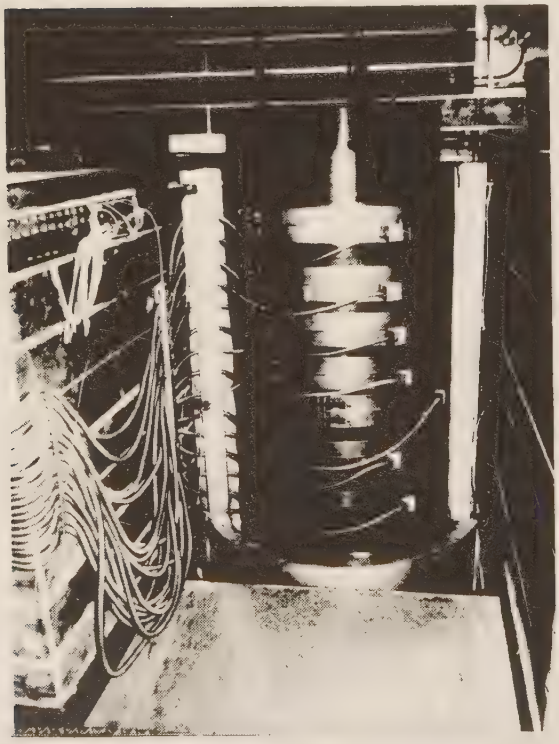


FIGURE 66 : Vue du premier autoclave de la S.I.C.N. en cours de montage

Dimensions intérieures :

Diamètre : 255 mm

Longueur utile : 3 100 mm

Volume utile : 160 litres

Pression maximale de service : 1 700 bars à 450°C

Système de fermeture : type joint de Bridgman modifié

Le chauffage est assuré par des colliers chauffants serrés directement sur le corps de l'autoclave (figure 66), et réunis en deux groupes possédant des ensembles de commande et de puissance indépendants.

Le premier ensemble de colliers assure le chauffage de la zone de dissolution, et le second celui de la zone de recristallisation. Une plaque chauffante est, en outre, disposée sous l'autoclave. Le système de commande des températures permet une montée en température programmée.

Différents dispositifs de sécurité ont été prévus, tant sur la température que sur la pression.

La croissance dans cet autoclave peut s'effectuer soit directement dans l'acier, soit dans un système en argent analogue à celui que nous avons décrit.

Comme nous l'avons fait au laboratoire, un étalonnage des températures internes en fonction des températures externes a été effectué, et a montré la possibilité d'obtenir dans cet appareil des gradients de température vrais de 50°C.

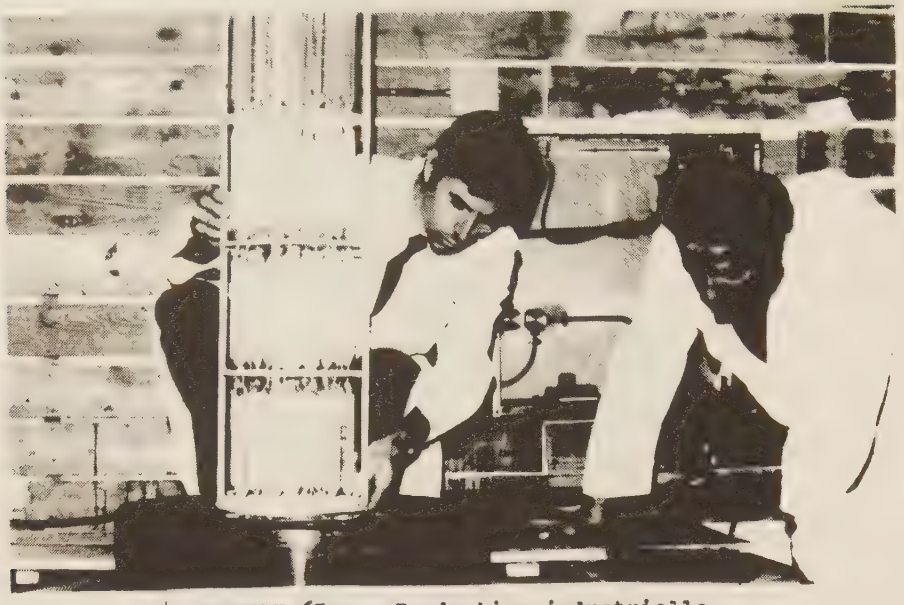


FIGURE 67 : Production industrielle

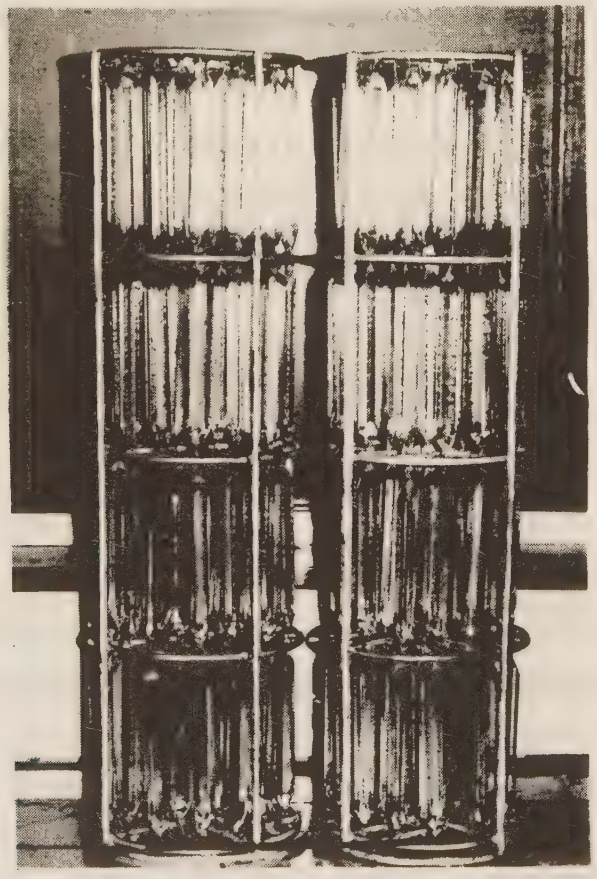


FIGURE 68 : Production industrielle

Différents essais de production ont été ensuite effectués pour déterminer les différences entre les manipulations dans les autoclaves de laboratoire et dans un appareil de grandes dimensions pour des conditions de recristallisation identiques.

Les essais de production ont débuté en mai 1972 (figures 67 et 68). Les résultats obtenus actuellement permettent d'envisager l'extension de la production.

CONCLUSION

La méthode hydrothermale nous a permis de mettre au point un procédé de fabrication industrielle de quartz. Ce résultat a été obtenu par le développement conjoint des méthodes de synthèse et de caractérisation, nous permettant de déterminer les conditions opératoires qui fournissent des cristaux de qualité élevée à des vitesses suffisantes.

Nous avons ainsi étudié l'influence de la température qui améliore le coefficient de surtension du quartz tout en augmentant la vitesse de croissance, la concentration d'hydroxyde de sodium qui modifie les vitesses relatives de croissance des faces et change légèrement le faciès du cristal, l'addition de nitrite de lithium qui produit un effet analogue et, de plus, accroît sensiblement la qualité radioélectrique du matériau.

Nous avons utilisé la transmission infra-rouge pour évaluer le coefficient de surtension, ce qui permet des mesures rapides et commodes. Il est apparu également que la température de la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ du quartz est liée aux conditions de croissance ainsi qu'aux zones considérées. Pour des quartz contenant du germanium, cette température est accrue, ce qui favorise la phase α.

L'influence des germes a été étudiée par des méthodes optiques et cristallographiques. La qualité du quartz formé est liée à la perfection cristalline du germe. Mais autrement celui-ci peut être naturel ou synthétique sans que cela intervienne ; il en est de même pour son état de surface. Cette constatation est importante par suite de la part du coût des germes dans le prix de revient du quartz de synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SULLIVAN R.A.
West. Electr. Engr. U.S.A. (1959), 3, 2 pp. 2. 10.

(2) WYART J.
dans P. PASCAL "Nouveau traité de Chimie Minérale"
MASSON PARIS 8. Fasc. 2 pp. 38.74

(3) RABBETTS R.W.T.
Rev. Télécommunic., Fr., (1967) 42. 1. pp. 32.40

(4) BECHMANN R., HALE D.R.
Brush Strokes U.S.A. (1955) Vol. 4 N° 1 pp. 1. 7.

(5) TOYO
Toyo Techn. Bul., Jap., (1970) N° 4, pp. 1. 14

(6) KERR P.F., AMSTRONG E.
Bull. Geol. Soc. Amer. (1943) 54 suppl. 1, pp. 1. 43

(7) SPEZIA G.
Atti. Acad. Sci. Torino. Ital. (1905) 40 pp. 254. 262

(8) SPEZIA G.
Atti. Acad. Sci. Torino. Ital. (1908) 44 pp. 95. 107

(9) KOHMAN G.T.
U.S. Patent. 2, 895, 812 (1959)

(10) BUTUZOV U.P., BRYATOV L.V.
In "Growth of Crystals", Sheftal, Consultant Bureau N.Y.
Moscou (1958) 1, pp. 241. 244

(11) BROWN C.S., KELL R.C.,THOMAS L.A., WOOSTER N.,
WOOSTER W.A.
Miner. Magaz. GB (1952) 29, 858

(12) WALKER A.C., BUEHLER E.
J. Industr. Engng. Chem. U.S.A. (1950) 42.7 pp. 1369.75

(13) WALKER A.C.
J. INdustr. Engng. Chem. U.S.A. (1954) 46.8 pp. 1670.76

(14) LAUDISE R.A., SULLIVAN R.A.
AI Ch. E. Cincinnati meeting (1958) American Institute of Chemical Engineers

(15) LAUDISE R.A.
J. Amer. Ceram. Soc. (1959) 81 pp. 562.66

(16) LAUDISE R.A., NIELSEN J.W.
In "Solid State Physics" Academic Press New York (1961) 12 pp. 149.222

(17) HIGGINS C.W.
Industr. Engng. Chem. U.S.A. (1962) 54.1 pp. 16.23

(18) BALLMAN A.A., LAUDISE R.A.
In "Art and Science of Growing Crystals"
J.J. Gillman New York (1963) pp. 231.251

(19) RUDD D.W., LIAS N.C.
Chem. Engng. Progress U.S.A. (1967) 63?76 pp. 32.40

(20) LIAS N.C., RUDD D.W.
Western. Elec. Engr. U.S.A. (1969) XIII 2 pp. 23.27

(21) RUDD D.W., FIORE A.R., LIAS N.C.
J. Crystal Growth Netherl. (1970) 7.1. pp. 29.36

(22) FUKUYO H.
Jap. Elect. Engng. Jap. (1969) pp. 27.30

(23) MORIO ONOE
Jap. Elec. Engng. Jap. (1970) pp. 62.66

(24) SAWYER B.
Communication personnelle

(25) FRANKE I.
Demande de Brevet d'invention n° 568.989 Fr. 10.3. (1949)

(26) FRANKE I.
Demande de Brevet d'invention n° 568.988 Fr. 10.3. (1949)

(27) FRANKE I., HUOT DE LONGCHAMP M.
C.R. Acad. Sci. Fr. (1949) 228 n° 13 pp. 1136.37

(28) REGRENY A., AUMONT R.
Ann. Télécommunic. Fr. (1970) 25 n° 7, 8 pp. 294.306

(29) REGRENY A.
Ann. Télécommunic. Fr. (1973) à paraître

(30) KENNEDY G.C.
Econ. Geol. U.S.A. (1950) 45 p. 639

(31) MOREY G.W., HESSELGESSER J.M.
Trans. of the A.S.M.E. U.S.A. (1951) 10 pp. 865.75

(32) KITAHARA S.
Rev. Phys. Chem. Jap. 1960
Vol. 30 n° 2 pp. 109.114

(33) ANDERSON G.M., BURNHAM C.W.
Amer. J. Sci. U.S.A. (1965) 263 pp. 494.511

(34) FRANCK E.U.
J. Phys. Chim. Fr. (1966) 70 pp. 9.18

(35) GANEIEV I.G., PAKHOMOV U.I.
Akademic. Nank., S.S.S.R. (1970) 191 n° 2 351.54

(36) LAUDISE R.A., KOLB E.D.
Endeavour, G.B. (1969) 28, 7.8., pp. 114.117

(37) MOREY G.W.
J. Soc. Glass. Tech. U.S.A. (1922) 6.25

(38) FRIEDMAN I.
J. Amer. Chem. Soc. (1950) 72 pp. 4570.74

(39) MOREY G.W., HESSELGESSER J.M.
Amer. J. Sci. (1952) Dowen Vol. 367

(40) LAUDISE R.A., BALLMAN A.A.
J. Phys. Chem. G.B. (1961) 65 pp. 1396.400

(41) HALE D.R. (1954)
d'après R.A. LAUDISE et J.W. WIELSEN
In "Solid State Physics" Academic Press. New York
Vol. 12 (1961)

(42) PASSARET M., TOUDIC Y., REGRENY A., AUMONT R., BAYON J.F.
J. Crystal Growth Netherl. (1972) 13.14, pp. 524.529

(43) REGRENY A. : Note technique LCC/8

(44) KENNEDY G.C.
Amer. J. Sci. (1950) 248.540

(45) KATS A.
Philips Res. Rep. Netherl. (1962) V. 17, 2 pp. 101.314

(46) DODD D.M., FRASER D.B.
J. Phys. Chem. Solids G.B. (1965) 26, pp. 673.686

(47) LAUDISE R.A., BALLMAN A.A., KING J.C.
J. Phys. Chem. Solids G.B. (1965) Vol. 26 pp. 1305.1308

(48) DODD D.M., FRASER D.B.
Amer. Mineralogist. (1967) Vol. 52 pp. 149.160

(49) BALLMAN A.A., LAUDISE R.A., RUDD D.W.
Appl. Phys. Letters U.S.A. (1966) Vol. 8 n° 2 pp. 53.54

(50) LELEKOVA M.M.
Tr. Vses Nank. Issled S.S.S.R. (1970) 12 pp. 136.138

(51) BALLMAN A.A., DODD D.M., KUEBLER N.A., LAUDISE R.A.,
WOOD D.L., RUDD D.W.
Appl. Optics U.S.A. (1968) Vol. n° 7 pp. 1387.1320

(52) GASCHE F.
U.S. Patent. 2. 424, 449 (1947)

(53) EPAIN R.
La Métallurgie, Fr. (1958) Vol. 20 n° 1.2.3.4.

(54) CHERNOV A.A., KUZNETSOV V.A.
Soviet. Phys. Crystallog. S.S.S.R. (1970) 14.5

(55) LIAS N.C., GRUDENSKI E.E., KOLB E.D., LAUDISE R.A.
J. Crystal Growth, Netherl. (1973), 18, pp. 1.6

(56) RUDD D.W., HOUGHTON E.E., CAROLL W.J.
Western Electr. Engr. U.S.A. (1966), 10, 1. pp. 22.29

(57) FRASER D.B., RUDD. D.W.
U.S. Patent 3, 31, 757 (1967)

(58) SAWYER B.
I.E.E.E. Trans. S.U., U.S.A. (1972) 19, 1, pp. 41.44

(59) WARNER A.W.
Proc. I.R.E. U.S.A. (1952) 40, p. 1030

(60) BROWN C.S.
Proc. Phys. Soc. G.B. (1960) 75, p. 459

(61) ARNOLD G.
J. Chem. Phys. G.B. (1954) 22, p. 1259

(62) WOOD D.L.
J. Phys. Chem. Solids G.B. (1960) 13, p. 326

(63) BRUNNER G.O., WONDRATSCHEK H., LAVES F.
Z. Elektrochem. Deutsch (1961), 65, p. 735

(64) KEITH M.L., TUTTLE O.F.
Amer. J. Sci. (1952) pp. 203.280

(65) NAGASAWA K.
J. Earth. Sci. Jap. (1953), 1, pp. 156.176

(66) LE BOUFFANT L.
Bull. Soc. Fr. Ceram. (1963) A 556, pp. 65.81

(67) LAMEYRE J., LEVY C., MERGOIL J.
Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr. (1968), 91, pp. 172.181

(68) SABATIER G., WYART J.
C.R. Acad. Sci. Fr. (1954), 239, pp. 1053.1055

(69) LANG A.R.
Acta. Met. G.B. (1957) 5, pp. 358.364

(70) LANG A.R.
Appl. Phys. Letters U.S.A. (1965) 7, 6, pp. 168.170

(71) LANG A.R., MIUSCOV V.F.
J. Appl. Phys. U.S.A. (1967), 38, pp. 2477.83

(72) LANG A.R.
Nature, G.B. (1968) V 168, pp. 652.7

(73) PHAKEY P.P.
Phys. Stat. Sol. U.S.A. (1969), 34, 1, pp. 105.19

(74) SPENCER W.J., HARUTA K.
J. Appl. Phys. U.S.A. (1966), 37, pp. 549.53

(75) SAWYER B.
Quality in cultured quartz

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTEUR-INGENIEUR

THESE DE :

NOM : REGRENY

Prénoms : André

né le 22 Septembre 1940 à Saint Pierre Quiberon Dépt : Morbihan

1ère THESE : Recristallisation hydrothermale du quartz

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

Président: Mr. WYART
AUTHIER
ROSE
NIZERY
VODAR

ACADEMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 26 Juin 1973.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09